

Lubricant production process.**Publication number:** EP0225053**Publication date:** 1987-06-10**Inventor:** GARWOOD WILLIAM EVERETT; LE QUANG NGOC;
WONG STEPHEN SUI FAI**Applicant:** MOBIL OIL CORP (US)**Classification:****- international:** *C10M101/02; C10G45/64; C10G65/04; C10G67/04;
C10G73/12; C10G73/22; C10G73/24; C10G73/34;
C10N30/02; C10N70/00; C10M101/00; C10G45/58;
C10G65/00; C10G67/00; C10G73/00; (IPC1-7):
C10G65/04; C10G67/04***- european:** C10G65/04D; C10G67/04**Application number:** EP19860308429 19861029**Priority number(s):** US19850793937 19851101**Also published as:**JP62112691 (A)
BR8605401 (A)
EP0225053 (B)**Cited documents:**EP0188898
US4292166
EP0149875
US4554065
US3630885
more >>**Report a data error he****Abstract of EP0225053**

A process for producing lubricant oils of low pour point and high viscosity index by partial dewaxing of a lubricant base stock by isomerization dewaxing followed by a selective dewaxing step. The isomerization dewaxing step is carried out using a large pore, high silica zeolite dewaxing catalyst such as high silica γ or zeolite beta which isomerizes the waxy components of the base stock to less waxy branch chain isoparaffins. The severity is controlled to effect only a partial removal of the waxy components. Further removal of the waxy components is effected during a subsequent dewaxing step which selectively removes of the more waxy n-paraffin components, leaving the branched chain isoparaffins which contribute to a high VI in the product. The selective dewaxing step may be either a solvent, e.g., MEK dewaxing operation or a catalytic dewaxing, preferably using highly shape selective zeolite such as ZSM 22 or ZSM-23. Isomerization dewaxing may be controlled to effect a net increase in the content of isoparaffins and because of the selective nature of the solvent dewaxing step, this increased isoparaffins concentration may be retained, producing a product of high VI. The pour point of the feedstock is preferably reduced by isomerization dewaxing to a value which is no lower than 6 DEG C and preferably no lower than 12 DEG C, above the target pour point for the products. Generally, this will entail a reduction of at least 6 DEG C and preferably at least 12 DEG C in the pour point of the feed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As the 1st process the nature paraffin component content lubrication base oil of a low, and a silica / alumina ratio -- the [zeolites / which have 10/1 and have pore with a lower limit of at least 6A even if few / at least one sort of /, and periodic table] -- the [a VIA group or] -- at least one sort of a VIIIA group's metals The isomerization delow catalyst which comes to contain included hydrogenation / dehydrogenation component Under existence of hydrogen, It is made to contact with the temperature of 250-500 degrees C, the pressure of 4000-25000kPa, and the space velocity of 0.1-10-/time amount. The intermediate product which removes the nature paraffin component of a low partially, and has the pour point higher at least 12 degrees C or more than the target pour point is manufactured. Subsequently as the 2nd process by the solvent delow Or the shape selectivity delow catalyst which comes to contain ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, or TAM ofrettite is used. Under existence of hydrogen with the temperature of 250-500 degrees C, the pressure of 4000-25000kPa, and the space velocity of 0.1-10-/time amount The manufacture approach of a lubricating oil stock with the target pour point and the hyperviscous characteristic which are characterized by manufacturing the lubricating oil stock product which removes preferentially the nature component of the nature paraffin of a straight chain low, and has the target pour point from an isoparaffin component by carrying out the delow of said intermediate product alternatively.

[Claim 2] An approach given in the 1st term of the range of the application for patent from which the nature component of a low to which an isomerization delow catalyst comes to contain a zeolite beta, and remains in an intermediate product is alternatively removed according to a ZSM-23 content catalyst.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

This invention relates to the manufacture approach of the hydrocarbon lubricant of a hyperviscous characteristic in more detail about the manufacture approach of lubricant.

Mineral oil lubricant is guided from various crude oil stocks by various purification actuation. Usually, these purification actuation points to obtaining lubrication base oil with the suitable boiling point, viscosity, a viscosity index (VI), and other descriptions. Usually, lubrication base oil can distill a crude oil in topper or a reduced pressure distilling column, can separate the aromatic series components which next are not a request, and can manufacture it from a crude oil by performing a delow and various finishing processes at the last. ; which is not desirable since the yield of the lubricating oil stock which can approve after separating a lot of aromatic-series components by which use of the nature type crude oil of asphalt is include in this crude oil in order that an aromatic-series component may draw hyperviscosity and a very low viscosity index becomes very low -- although the nature crude oil of paraffin and the nature crude oil of a naphthene are suitable, in order to remove the nature components of aromatic series which are not desirable, so, an aromatic-series component still needs to be separation operate. Usually, in the lubricant distillate partition called neutral, for example, a heavy neutral, a light neutral, etc., the solvent extraction which uses the sulfolane which has selectivity about the extract of an aromatic series component, you DEKKUSU, or a solvent like other matter can extract aromatic series. When a lubricating oil stock is a residue lubricating oil stock, the lubricant which performs solvent extraction of the aromatic series which remove asphaltenes at a propane de**** process, next remain first, and is usually called bright stock can be manufactured. However, in which case, the delow process about lubricant is required in order to consider as pour point and cloudy point low usually enough, consequently the obtained lubricant does not solidify namely, precipitate the nature component of paraffin which is hard to dissolve under low temperature.

In petroleum-refining industry, much delow actuation is known and the solvent delow by the methyl ethyl ketone (MEK) and solvent like liquid propane is actuation currently widely used in petroleum-refining industry in these. However, in order to manufacture a lubricating oil stock in recent years, using contact delow actuation is advocated, and these actuation has the advantage of a large number exceeding solvent delow actuation of common use. The contact delow actuation advocated is usually the same as the actuation advocated in order to carry out the delow of a middle distillate partition like the heating oil currently indicated by the reference of a large number like for example, oil on January 6, 1975 - and the 69-73rd pages (Oil and Gas Journal) of - gas journal and the U.S. reissue patent No. 28,398 specification, U.S. Pat. No. 3,956,102, and a 4,100,056 specification, jet fuel, and kerosene. Usually, above-mentioned actuation can be operated by manufacturing the low molecular weight product which can carry out cracking of the paraffin with a comparatively long chain-like end group alternatively, and can be comparatively removed from the lubricating oil stock of a high-boiling point by distillation at degree process. Although the catalyst advocated for this purpose makes a nature of straight chain low n-paraffin independent or this paraffin, and paraffin with the chain which ramified slightly usually advance, they are zeolites with the pore dimension which eliminates the matter with the chain which

ramified in altitude, and alicyclic compounds. It is advocated for delow actuation in which the zeolites like ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-38 are indicated by U.S. Pat. No. 3,894,938, 4,176,050, 4,181,598, 4,222,855, 4,229,282, and the 4,247,388 specification. The delow actuation which uses synthetic ofrettite is indicated by the U.S. Pat. No. 4,259,174 specification. Although contact delow actuation is industrially attractive in order not to manufacture a lot of nature lows of solid-state paraffin regarded the low value product which is not desirable, and now, it succeeds in the proposal which is for contact delow actuation also having a fault, for this reason manufacturing the lubricating oil stock of a satisfying property combining other actuation with contact delow actuation. For example, the manufacture approach of the high quality lubrication base oil which consists of a U.S. Pat. No. 4,181,598 specification carrying out solvent purification of the nature partition of a low, then it carrying out a contact delow on ZSM-5, and then carrying out the hydrogen treating of the product is indicated. The U.S. Pat. No. 4,428,819 specification is indicating the upgrading approach of the lubricating oil stock which consists of carrying out hydrogenation isomerization processing of the oil which carried out the contact delow, and removing the amount of survival for the petroleum low which is the cause of the performance degradation of an overnight cloudy point trial (ASTM D 2500-66) and which carried out the contact delow. Although the satisfying pour point is obtained since cracking of this approach is carried out very more quickly than the paraffin and cycloparaffins in which n-paraffin ramified slightly, consequently normal paraffins are removed. It is what means conquering one fault of an inside pore delow catalyst like ZSM-5 that the amount of residues of the ramification paraffin it is incomparable to the cause of the performance degradation of an overnight cloudy point trial when an oil is comparatively exposed to low temperature over a long period of time, and cycloparaffins may remain in an oil. It is. The amount of [which consists of the paraffin and cycloparaffins which are hard to dissolve, and which ramified slightly during this period] petroleum low nuclearizes, and it grows up to be the nature crystal of a low of sufficient dimension to produce remarkable cloudiness. Delow actuation was operated with the high invert ratio, and although a part for a petroleum low was removable by removing a part for a petroleum low with normal paraffins as that result, loss of the yield consider that is usually nonpermissible in this case was caused. Therefore, the need for the following down stream processing becomes clear.

As mentioned above, the contact delow approach of the common use which uses the inside pore dimension zeolites like ZSM-5 is operated by carrying out cracking of the nature component of a low of an insertion raw material alternatively. This results in losing yield in the product of others [component / in a desired boiling range], since [which must be removed from a lubricating oil stock] it is converted comparatively in large quantities in a low-boiling point partition although there is a useful thing. The remarkable advance in processing of a lubricating oil stock is indicated by U.S. Pat. No. 4,419,220 and the 4,518,485 specification, and being removed by isomerization on the catalyst to which the nature component of a low in the insertion raw material which consists of paraffin which has normal paraffins and the chain which ramified slightly in these patent specifications makes a zeolite beta a subject is indicated. During isomerization, the nature component of a low is converted into the isoparaffins of low low **** as compared with a normal paraffin, and paraffin with the chain which ramified slightly at coincidence is isomerized at the aliphatic series which ramified in altitude. Not only the pour point falls by isomerization, but during above-mentioned actuation, a certain amount of cracking happens, consequently a heavy partition forms further cracking or the liquid range matter which hydrogenation cracking is carried out and causes a hypoviscosity product a little. However, extent of cracking is restricted so that many may be maintained in a desired boiling range, as an insertion raw material is made. as mentioned above, hydrogenation / dehydrogenation component with this approach as suitable together as a zeolite beta -- typical -- the [like cobalt molybdenum, nickel, a tungsten, palladium, or platinum / periodic-table (periodic table used for this specification is periodic table recognized by IUPAC)] -- what makes a subject the VIA group - 1st VIIIA group's base metal or noble metals is used. In order to remove a hetero atom dross inclusion separable by middle process separation actuation in which it is used in the 2 process hydrogen-treating-hydrogenation cracking method before an isomerization delow process, and the same middle process separation actuation as indicated by the U.S.

Pat. No. 4,518,485 specification, a hydrogen-treating process can be performed.

When a liquid oil is made into low temperature, the purpose of delow actuation is to remove the nature component of a low of the insertion raw material in the inclination to precipitate from a liquid oil, so that clearly from an above-mentioned publication. These nature components of a low can usually be characterized as normal paraffins and the high-melting paraffin which ramified slightly, especially high-melting monomethyl paraffin. Usually, although normal paraffins must be removed so that a liquid oil may have the pour point low enough, the matter with the chain which ramified slightly needs to remove so that a product may not bloom cloudy with the growth which the nature component of a low carried out comparatively slowly. When the low pour point is especially desirable, in order that preferential removal of n-paraffin may usually carry out -18 degrees-C (-28 degrees F) fall of the pour point of abbreviation, the removal with the chain with which high-melting [like monomethyl paraffin] ramified of the some of paraffin may be needed. However, whenever [comparatively high for this branched-chain removal] cruel, it is not usually comparatively desirable [conditions] to perform a delow under conditions, whenever high cruel because of the offset factor of it not only causing decline in lubricating oil yield, but removing the nature component of isoparaffin which contributes to a hyperviscous characteristic further from isoparaffin with the nature component of a low which is straight chain nature. That is, in order to acquire desirable pour point specification and cloudy point specification, it must search for the equilibrium between the needs of fully holding the number of isoparaffins which makes good removal of sufficient nature paraffin of a low, and the viscosity index (VI) of a product and which ramified. Of course, it is desirable to manufacture lubrication base oil with a high VI value. This is for reducing the need for VI improvement agent (quality deteriorating while in use and VI improvement agent being not only expensive, but falling the property of lubricant as a result). So, the purpose of delow actuation is to have to manufacture a lubricating oil stock with the equilibrium which can permit a property by high yield as much as possible.

We thought out the manufacture approach of the lubrication base oil characterized with the low pour point and a hyperviscous characteristic. this invention approach can manufacture an above-mentioned lubricating oil stock with good yield, making into the minimum the amount of manufactures of the matter which is not a request like a light cracking finishing product and a fixed low, or a half-individual low.

This invention therefore, as the 1st process the nature paraffin component content lubrication base oil of a low, and a silica / alumina ratio -- the [zeolites / which have 10/1 and have pore with a lower limit of at least 6A even if few / at least one sort of /, and periodic table] -- the [a VIA group or] -- at least one sort of a VIIIA group's metals The isomerization delow catalyst which comes to contain included hydrogenation / dehydrogenation component Under existence of hydrogen, It is made to contact with the temperature of 250-500 degrees C, the pressure of 4000-25000kPa, and the space velocity of 0.1-10-/time amount. The intermediate product which removes the nature component of a low partially and has the pour point higher at least 12 degrees C or more than the target pour point is manufactured.

Subsequently as the 2nd process by the solvent delow Or the shape selectivity delow catalyst which comes to contain ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, or TAM ofrettite is used. Under existence of hydrogen with the temperature of 250-500 degrees C, the pressure of 4000-25000kPa, and the space velocity of 0.1-10-/time amount By carrying out the delow of said intermediate product alternatively, the nature component of the nature paraffin of a straight chain low is preferentially removed from an isoparaffin component. It is in offering the manufacture approach of a lubricating oil stock with the target pour point and the hyperviscous characteristic which are characterized by manufacturing a lubricating oil stock product with the target pour point.

Extent of a delow produced in the 1st process can control the pour point of an insertion raw material from the target pour point by operating it by whenever [which falls to the pour point higher than 11 degrees C (20 degrees F) / cruel]. It is common to make the delow amount of the 1st process into the minimum, consequently the pour point of an insertion raw material can fall only by about 11 degrees C (20 degrees F) at least.

this invention approach is operated by performing partial removal in the nature component of a low as

mentioned above at the nature atmospheric-air hole zeolite of a high silica, and the initial-contact delow process which uses a zeolite beta suitably. Although this contact delow actuation makes max the amount of removal of the low highest **** component of an insertion raw material, it can be performed under the conditions which lessen removal of the component which contributes to the desirable hyperviscous characteristic of a product, and does not serve as hindrance of the low pour point as much as possible. the [therefore,] -- although the purpose of 1 delow actuation removes straight chain n-paraffin, it is in making removal with the chain which ramified of isoparaffin into the minimum. However, since the paraffin which ramifies in paraffin and altitude with the same much isomerism paraffin of a boiling range, i.e., normal paraffins, and the chain (short side chain) which ramified slightly is contained, an insertion raw material cannot remove a normal paraffin by the completely alternative approach. For this reason, it may remain in an insertion raw material to the alternative delow process of degree process of it being removed with n-paraffin a little [of the isoparaffins which seldom ramify in altitude], and removing n-paraffin a little [of n-paraffin] on the contrary. However, in order that the nature zeolite of an atmospheric-air hole quantity silica may remove n-paraffin preferentially from isoparaffins first, the content of the isoparaffins in an insertion raw material increases the start. : which can indicate two reasons to this -- since n-paraffin is alternatively removed from an insertion raw material by the 1st, the concentration of the isoparaffins which remain increases to it corresponding to it. In order for the actuation in which above-mentioned catalysts include isomerization to isoparaffins in the 2nd to remove n-paraffin, the concentration of isoparaffins increases by the absolute standard.

Fig. 1 is a graph which shows the effect of [whenever isomerization / which plotted the total paraffin content (n-paraffin content and isoparaffin content) of a typical oil to contact time (1/LHSV) / delow cruel], and can observe relative change of the concentration of the nature component of paraffin. First, n-paraffin is isomerized to isoparaffins, consequently n-paraffin content falls in both an absolute standard and relative criteria, and an isoparaffin content increases a catalyst. By longer contact time (whenever [which increased / cruel]), a catalyst converts n-paraffin into an isoparaffin list, and both are decreased at a slightly different rate. Fig. 2 is a graph which shows how the pour points of all the liquid products from a contact delow process decrease in number with the increment in an oil / catalyst contact time, and it is shown that n-paraffin is gradually removed according to isomerization or cracking.

in order to attain the highest VI of a product -- the --; which chooses the conditions of 1 delow process and makes concentration of the isoparaffins in a product the highest -- however Although it may be necessary now for this contact delow actuation to be unable to attain the target pour point, therefore to reduce the concentration of isoparaffins below to above-mentioned maximum density, also when this reduction will lose VI of a product a little, there is. the bottom of optimum conditions -- the, although 1 delow process can be operated, the isoparaffin content of a contact delow finishing outflow style can be made into max as the result and VI can be made into max by removing the remainder of the nature paraffin of a low at the following alternative delow process this -- the [product specification, the property of an insertion raw material, and] -- it is dependent on extent which can optimize the amount of the delow capacity of 2 delow process, and the permissible nature by-product of a low, and the conditions of a 1st contact delow process. However, 2 process actuation of this invention offers the potential capacity for manufacturing high VI, the low pour point, and the improved lubricant with the property of a low cloudy point and others anyway.

The insertion raw material used for the insertion raw material this invention approach is characterized as a lubricating oil partition adjusted from the crude oil with the usually suitable description. When manufacturing a lubricating oil stock directly from a crude oil, a crude oil can operate various common use like distillation all over top or a reduced pressure distilling column, can obtain the partition of the required boiling point, and can remove aromatic series from a lubricating oil stock using the suitable solvent for a degree. In a neutral lubricating oil partition, removal of aromatic series is usually processed by the solvent extraction which uses a solvent like the solvent of the type of other common use for you DEKKUSU, sulfolane, or this purpose. When a lubricating oil stock is a residue lubricating oil stock, i.e., bright stock, removal of asphaltenes and some aromatic series can usually be performed at the propane de**** (PDA) process of de**** actuation, for example, common use. Residue aromatic series

concentration is reduced to a permissible level after de**** using solvent extraction. ; with an aromatic series component content sufficiently low in order to use a lubricating oil stock as a lubricating oil stock after these actuation, of course, since it tends to increase viscosity and has very bad **** on a viscosity index, an aromatic series component is not desirable to lubricant. It does not usually characterize in the boiling range of a distillate, but the lubricating oil stock which can be used although a lubricating oil stock usually has the boiling point more than the distillate range (i.e., more than about 345 degree C (about 650 degrees F)) at this time is viscosity *****. This is because viscosity is the more important description of lubricant. Usually, this lubrication base oil has the viscosity of the range of 100 - 750SUS (20 to 160 centistokes) in the case of the stock, i.e., a neutral stock, with which lubrication base oil makes a distillate a subject at 40 degrees C (99 degrees F), and, in the case of bright stock, viscosity is usually 1000 - 3000SUS (210 - about 610 centistokes) (it is the range.) at 99 degrees C (210 degrees F). a light neutral stock has the viscosity of about 100 SUSs (20 centistokes) at 40 degrees C -- a characterization eclipse and a 300-second neutral have the viscosity of 300SUSs (20 centistokes) at 40 degrees C with those Saybolt Seconds Universal viscosity in 40 degrees C as neutral for 100 seconds, and a heavy neutral usually has the viscosity to about 750 SUSs (160 centistokes). However, and it is dependent on the predetermined application loaded with lubricant. [these specific viscosity and viscosity range] The above-mentioned lubricating oil stock was indicated on these specifications as an example of the type of the lubricating oil stock which can apply this invention approach.

Although the stocks which make a distillate (neutral) a subject contain naphthenes and aromatic series, it can usually characterize as that whose property is the quality of paraffin, and these stocks are usually stocks of usually very low viscosity and a high viscosity index because of the nature property of paraffin of these stocks. The residue stocks like bright stock are aromaticity more, for this reason it has viscosity higher than usual and a lower viscosity index. Usually, the aromatic series content of an above-mentioned stock is usually 15 - 60% of the weight of the range ten to 70% of the weight, residue stocks usually have 30 - 60% of the weight of a comparatively high aromatic series content more ordinarily 20 to 70% of the weight, and a distillate stock has a comparatively low aromatic series content like 10 - 30 % of the weight. However, if the nature insertion raw material of high paraffin which has very a lot of paraffin contents is used so that it may indicate below, an advantage remarkable in this invention approach will be acquired. Since the partition of a gas oil boiling range [315degree-C+ (600degree-F+)] with the last boiling point below about 565 degrees C (about 1050 degrees F) can usually be processed by this invention approach and can manufacture a high quality lubricating oil, it is a convenient insertion raw material.

In addition to the lubricating oil stock directly manufactured from the above crude oils, delow actuation of this invention can use other petroleum-refining styles with the suitable description, and can refine them, and lubricant with a very good property can be manufactured. From a nature purification style of high paraffin which is obtained by carrying out the solvent delow of a distillate and other lubricating oil partitions especially and which is usually called a part for a rough low, lubricant is manufactured and the thing of it can be carried out. These purification styles have a nature property of high paraffin, at least 50% of the weight, it has at least 70% of the weight of a paraffin content more ordinarily, and the remainder of the oil absorbed by paraffin is usually distributed between aromatic series and naphthenes. Since the aromatic series and the naphthenes which are a hyperviscous component are a low content comparatively, these nature stocks of the nature quantity paraffin of a low have viscosity usually very lower than a neutral stock or residue stocks. However, that the nature paraffin of a low is high contents gives the melting point and the pour point which show that it is the melting point and the pour point nonpermissible as lubricant to this nature stock of high paraffin. Since the paraffin in which the nature atmospheric-air hole zeolite of high silica delow catalyst used for this invention has normal paraffins and the chain which ramified slightly cannot be isomerized to the isoparaffins which are seldom the quality of a low, this delow catalyst can be processed to the lubricant which has very good VI for the above-mentioned nature style of high paraffin. Although it is [some], the presentation for a typical rough low is indicated to the following table [1st].

第 1 表
粗ロウ分組成—アラブ軽質原油

	A	B	C	D
パラフィン類、重量%	94.2	81.8	70.5	51.4
モノナフテン類、重量%	2.6	11.0	6.3	16.5
ポリナフテン類、重量%	2.2	3.2	7.9	9.9
芳香族類、重量%	1.0	4.0	15.3	22.2

As mentioned above, the zeolite used for a 1st process delow catalyst can usually perform a certain amount of hydrogenation cracking into a delow. Although this causes loss of the yield by the inversion to the product which boils out of a lubricant boiling range, it means that an insertion raw material with a very high aromatic series content is permissible. That is, the partition guided to the paraffin list of a high level from the crude oil containing aromatic series can be used. However, since low yield may be given or it may become a lubricant product with hyperviscosity and low VI even when [which removes aromatic series at an initial delow process] not case or removing, the too high aromatic series content should be avoided. Processing by this invention approach, the typical nature partition of high paraffin which can form high quality and the lubricating oil of high VI is 345-540 degrees C (650-1000 degrees F) MINASU gas oil (Minas gas oil) with the property indicated to the following table [2nd]. The 2nd table MINASU gas oil nominal rating boiling range, ** (degree F) 345 - 540 (650-1000) API gravity 33.0 consistencies and g/cc 0.860 hydrogen, weight % 13.6 sulfur, weight % 0.07 nitrogen, weight ppm 320 basicity nitrogen, weight ppm 160CCR(s) 0.04 presentations and weight % paraffin 60 naphthenes 23 aromatic series The 17 bromine numbers 0.8 kinematic viscosity (kV), 100 degrees C, cSt The 4.18 pour points, ** (degree F) 46(115) 95%TBP and ** (degree F) 510 (950) -- the nature insertion raw materials of a low like [for; rough low in which such a nature insertion raw material of high paraffin usually has the at least 40-degree C pour point] are usually individuals under an environmental condition.

Other high-boiling point partitions which can be used as an insertion raw material of this invention approach include the lubricant partition compounded from the synthetic lubricant partition guided from shale oil or natural gas, coal, or other carbon sources of supply. especially a useful insertion raw material -- Fischer - fatty tuna -- it is the high-boiling point partition obtained from push composition. This is because the nature paraffin of a low which this high-boiling point partition can convert to an advanced isoparaffin component by this invention approach is contained at a high rate.

Therefore, the insertion raw material to this invention approach can usually be indicated in the paraffin list for usually making quality of a lubricating oil desirable as a thing containing a small amount of cycloparaffin (naphthenes) and aromatic series. Next, paraffin can be characterized as isoparaffins with straight chain n-paraffin and the chain which ramified. It is paraffin with straight chain n-paraffin and the chain which ramified which is most greatly contributed to the nature property of a low of lubrication base oil, and it is in the purpose of this invention removing these nature components of a low, consequently a last delow finishing product has other descriptions, such as the permissible pour point and a cloudy point, and an overnight cloudy point. However, in order for isoparaffins with the chain which ramified in altitude more to give a good viscosity index property, the purpose of this invention is to leave isoparaffins as as they are as possible while attaining the desired pour point and other desired properties. Depending on the relative rate of isoparaffins, the pour point of the lubrication base oil in front of a delow reaches far and wide, and it changes, and since the pour point of various desirable products changes with the applications filled up with lubricant, extent of a delow also changes inevitably. Furthermore, it is because the nature component of isoparaffin which contributes to high VI may be removed and will have a bad influence on Product VI as a result, if extent to which a specific lubricating oil product may need a specific minimum VI value, and consideration of this factor performs a delow, especially delow extent in the inside of a contact delow process operate a contact delow under too severe conditions.

The thing of the aromatic series which carries out the hydrogen treating of the insertion raw material, and remove a hetero atom dross inclusion, and exist before a 1st process below for which some is hydrogenated at least and naphthenes are formed is suitable. Separation actuation of common use of the inorganic nitrogen and sulfur which are formed during a hydrogen treating can remove, and then a contact below can be performed. It is appropriate to use the hydrogen-treating catalyst of common use and the hydrogenation catalyst conditions of common use. A catalyst comes to support a base-metal hydrogenation component like nickel, tungsten, cobalt, nickel-tungsten, and nickel-molybdenum or cobalt-molybdenum on the inorganic oxide base material of whenever [like a silica, an alumina, or a silica alumina / formless subacidity / which is usually an atmospheric-air hole]. Temperature with typical quiet hydrogenation conditions, and a pressure (about 550-800 degrees F), for example, 290-425 degrees C, Usually, temperature of 345-400 degrees C (about 650-750 degrees F), hydrogen pressure to 20,000kPa (about 3000 psig(s)), Usually, the hydrogen pressure of about 4250 to 14,000 kPa (about 600 to 2000 psig), about 0.3 to 2.0 LHSV -- usually -- the space-velocity list of 1LHSV -- about 600-1000n²/h² [about 107 to 5617 standard cubic feet / barrel (SCF/B)] -- the hydrogen circulation velocity of about 700n²/h² (about 3930 SCF/B) is usually used. ; which should choose whenever [of a hydrogen-treating process / cruel] according to the description of an insertion raw material -- the purpose which chooses whenever [cruel] is by saturating aromatic series and forming naphthenes to reduce a residue aromatic series content, and remove a hetero atom dross inclusion like especially sulfur, and improve the color tone and the oxidation stability of the last lubricating oil product, in order to remove aromatic series, and to form naphthenes and to make an initial improvement of lubricating oil quality. so,; to which whenever [of a hydrogen treating / cruel] usually becomes high since residue lubricating oil stocks like bright stock are high aromatic series and a sulfur content comparatively -- FUSSHA - with a nitrogen content comparatively high again -- fatty tuna -- a synthetic-lubricating-oil stock like a push partition needs a comparatively cruel hydrogen treating, in order to remove contaminations.

In the 1st process of 1st process below this invention, the contact below of the lubrication base oil is carried out by isomerization on the nature zeolite catalyst of an atmospheric-air hole quantity silica. Although isomerization does not need the hydrogen for a stoichiometric balance, existence of hydrogen is desirable in order to promote the specific process of an isomerization mechanism and to maintain catalytic activity. Moreover, since an isomerization process needs hydrogenation/dehydrogenation, in addition to a zeolite, a catalyst contains hydrogenation / dehydrogenation component. hydrogenation / dehydrogenation component (it is indicated as a hydrogenation component for convenience) -- usually -- the [periodic-table] -- the [IB group and] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- the [a VIA group and] -- the [a VIIA group or] -- a VIIIA group -- suitable -- the [periodic-table] -- the [a VIA group or] -- it can be one sort or two sorts or more of a VIIIA group's metals, and they can be cobalt, nickel, vanadium, a tungsten, titanium, base metal like molybdenum or platinum, a rhenium, palladium, or noble metals like gold. If the combination of base metal like cobalt-nickel, cobalt-molybdenum, a nickel-tungsten, a cobalt-nickel-tungsten, or cobalt-nickel-titanium is used, ***** can be obtained for a while, and the combination of noble metals like platinum-palladium can also be used, and the combination of base metal like platinum-nickel and noble metals can be used similarly. These metal components can be compounded to a catalyst by the approach of common use like sinking [which uses the solutions of the fusibility complex compound which can be the salt or the cation type, anion type, or neutral type of metals] in. Although the amount of a hydrogenation component is usually 0.01 - 10% of the weight of a catalyst and high activation noble metals are comparatively used at low concentration and 0.1 - 1 % of the weight of usual, base metal usually exists comparatively by high concentration, for example, 1 - 10 % of the weight.

In addition to a hydrogenation component, the nature zeolite of an atmospheric-air hole quantity silica exists as an acid component of a catalyst. The atmospheric-air hole zeolite which can be used for the catalyst of an initial below process is characterized according to the porosity grids structure which possesses pore with the lower limit of at least 6A. Furthermore, a zeolite has a structure silica / alumina ratios 10/1 or more than it, suitable quite high structure silica / alumina mole ratio, 20/1 [for example,],

30/1, 50/1, 100/1, 200/1, 500/1, or more than it. Moreover, this type of zeolite can be characterized according to a control characteristic and hydrocarbon sorption capacity.

It has the ***** crystal structure that a zeolite controls the penetration to the free space in a crystal and the discharge from the free space in a crystal. It depends for this control that can be performed according to the crystal structure itself on the molecular structure of the matter which advances into the internal structure of a zeolite or does not advance, and the structure of the zeolite itself. About the molecule of various dimensions, the zeolite which offers the penetration to the internal structure restricted to; altitude provided with the scale of common use of extent that a zeolite offers this control to that internal structure, with the control characteristic of a zeolite, and the discharge from a internal structure has the control characteristic of a high value, and this kind of zeolite usually has the pore of a small-scale method. On the contrary, the zeolite which offers the comparatively free penetration to internal zeolite structure has the control characteristic of a low value. The approach of measuring a control characteristic is indicated by the 218-222nd page and the U.S. Pat. No. 4,016,218 specification of the 67th volume of journal OBU KATARISHISU (J. Catalysis) (1981) at the detail, and although it is [some / the detail of a measuring method, and] at these reference, the example of the control characteristic about a typical zeolite is indicated. Since it is what is measured by the trial using the capacity of a zeolite to participate in the reaction depending on a cracking reaction, i.e., the acid part of a zeolite, and possession of a functional value although a control characteristic is related with the crystal structure of a zeolite nevertheless, the sample of the zeolite used for a trial must be the example of representation of the zeolite structure which measures a control characteristic, and must possess acid organic functions required for a trial. Of course, acid organic functions can be changed by actuation including control of base exchange, steaming, or a silica / alumina ratio.

the -- although the zeolite used for 1 delow process must have the control characteristic of ***** to 2.0 with the above-mentioned minimum pore dimension limitation, a control characteristic is usually within the limits of 0.5-2.0. When a zeolite has smaller pore, in order for isomerization selectivity to fall, the atmospheric-air hole matter which suited above-mentioned limitation is suitable. The zeolite which can be used for actuation includes Zeolite Y, a zeolite beta, mordenite, zeolite ZSM-12, ZSM-20, and ZSM-50. zeolite ZSM-12 -- a U.S. Pat. No. 3,832,449 specification -- ZSM-50 are indicated by the United States patent application S. No. N.343,631 specification, and the nature gestalt of a high silica of ZSM-12 is indicated for ZSM-20 by the U.S. Pat. No. 3,972,983 specification at the Europe patent application No. 0013630 specification. Above-mentioned zeolites and the detail of those preparation approaches are indicated by these patent specifications.

Other properties by which the zeolites which can be used for a catalyst are characterized are those hydrocarbon sorption capacity. The zeolite used for a catalyst has the hydrocarbon sorption capacity of 6% of the weight or more of n-hexane suitably 5% of the weight or more at 50 degrees C. Hydrocarbon sorption capacity is determined by measuring a sorption with a hydrocarbon pressure [in an inert carrier

炭化水素吸着能力(%)

$$= \frac{\text{吸着した炭化水素の重量}}{\text{ゼオライトの重量}} \times 100$$

like helium] of 2666Pa at 50 degrees C. :

A sorption trial is conveniently performed in TGA using helium as carrier gas passed on a zeolite at 50 degrees C. The absorbed amount of the hydrocarbon which introduced the interested hydrocarbon, for example, n-hexane, into the gas stream which adjusted the hydrocarbon pressure to 20mmHg(s), and measured it as zeolite weight increase is recorded. Next, sorption capacity is calculated by carrying out it comparatively.

When the selected zeolite can manufacture with the desired nature gestalt of a high silica by direct composition, this some parts are the most convenient approach for obtaining the nature zeolite of a high silica. It is known that a zeolite beta can carry out direct composition with the gestalt which has even a silica / alumina ratios 200/1 as indicated by for example, the U.S. Pat. No. 3,308,069 specification and

the U.S. reissue patent No. 28,341 specification which have indicated a zeolite beta, its preparation approach, and a property in the detail. On the other hand, in order to be able to compound only a gestalt with the silica / alumina ratio to abbreviation 5/1 and to attain higher silica / alumina ratio, Zeolite Y can give various techniques for removing constitutive property aluminum, and can obtain the zeolite of the quality of a high silica more by it. This is the same also about mordenite and the mordenite of natural or a direct composition form has a silica / alumina ratio abbreviation 10/1. Zeolite ZSM-20 are directly compoundable with the gestalt which usually has within the limits of 7 / 1 - 10/1 a silica / alumina ratios 7/1, or more than it as indicated by U.S. Pat. No. 3,972,983 and the 4,021,331 specification. ZSM-20, the preparation approach of those, and a property are indicated by the above-mentioned patent specification at the detail. Moreover, since zeolite ZSM-20 make a silica / alumina ratio increase, they can process by various approaches.

Control of the silica / alumina ratio of the zeolite of a gestalt [having compounded] can be performed by choosing a reaction condition suitably so that it may be suitable for the zeolite which poses a problem. However, when a zeolite cannot compound easily directly by desired high silica / alumina ratio, it can increase to the level of a request of the silica / alumina ratio of many zeolites using various dealuminization techniques. This kind of instantiation technique is indicated by the Europe patent No. 94,826 specification which are the United States patent application S. No. N.379.423 specification for which it applied on May 18, 1982, and its correspondence patent, and dealuminization technique is indicated by these patent specifications at the detail.

The suitable zeolite for the delow catalyst used for the 1st process is a zeolite beta. A zeolite beta is the known zeolite indicated by U.S. Pat. No. 3,308,069 and the U.S. reissue patent No. 28,341 specification, and a zeolite beta, its preparation approach, and a property can appear in the above-mentioned patent specification the account at the detail. It is the high silica gestalt which has 30/1 even if few. the zeolite beta of a gestalt with suitable using it for this invention -- a silica / alumina ratio -- 100/1, 250/1, 500/1 has [consequently] cracking activity lower than the zeolite beta whose high silica gestalt of a zeolite beta is not a high silica gestalt. at least -- a silica / alumina ratios 50/1, or more than it, for example, a silica / alumina ratio, -- In order to perform a lot of inversion of an insertion raw material, the cracking reaction in the inclination which forms the cracking finishing product outside a desirable boiling range in a lubricating oil component is controlled, and desired isomerization is promoted advantageously. The catalyst with appropriate using it for this invention approach is indicated by U.S. Pat. No. 4,419,220 and the 4,518,485 specification. The catalyst which makes an above-mentioned zeolite a subject at these patent specifications is indicated more by the detail. Even if the silica / alumina ratio indicated by this specification are structure ratios, i.e., a skeletal structure ratio, and is what type of zeolite, it can compound a zeolite with a mother agent like a metallic oxide like a silica and an alumina, or a silica/alumina, as indicated by these two patent specifications.

the -- the nature zeolite of an atmospheric-air hole quantity silica used for 1 delow process -- the nature paraffin of a long-chain low in an insertion raw material -- isomerizing -- not much -- the nature property of a low -- not but -- and it acts in order to form the isoparaffins which possess a notably high viscosity index. This zeolite will promote cracking or hydrogenation cracking to coincidence to some extent, consequently inversion of the some to the product outside the lubricating oil range will take place to it. since [however,] it is in the inclination for aromatic series to be removed by hydrogenation cracking and the viscosity and the viscosity index of a product may be improved as the result, when a lot of aromatic series exists in an insertion raw material -- cracking or hydrogenation cracking -- ***** -- it is not desirable -- ***** -- there is nothing. Usually, cracking is promoted from isomerization, when using the zeolites of high acidity whenever high cruel (an elevated temperature, long contact time) and. Whenever many factors especially the property of a zeolite, the acidity of a zeolite, and the reaction of extent which promotes a cracking reaction or isomerization are cruel (temperature and contact time), of course, it depends for it on the presentation of an insertion raw material. Except when the zeolites of the high silica / alumina ratio which is whenever [subacidity] usually promote isomerization and it so processes the nature insertion raw material of high aromatic series probably, it is usually suitable. Moreover, in order to control extent of isomerization to cracking,

the acidity of a zeolite is controllable by the ion exchange which uses an alkali-metal cation, especially sodium. Moreover, it depends for extent of isomerization promoted exceeding cracking on the own factor of an invert ratio for which it depends invert ratio [total], i.e., whenever cruel. usually,; to which isomerization may decrease very quickly at the sacrifice of cracking with the high invert ratio more than about 80 volume % -- so, the sum total invert ratio by all competitive reactions should usually be maintained below to about 70 volume % below about 80 volume %.

The relation between the cracking reaction about above-mentioned zeolites and isomerization is indicated by the Europe JP,94,326,B specification which are United States patent application S.N.379,423 No. and its corresponding patent application at the detail.

As mentioned above, because of [about isomerization exceeding cracking of a zeolite beta] high selectivity, although a zeolite beta is a suitable zeolite, it may be desirable to use the zeolite which has lower selectivity in the case of a some. When using the insertion raw material which contains the polycyclic aromatics like bright stock so much, a zeolite with a larger open pore like Zeolite Y is suitable. This is because Zeolite Y can accept such aromatic series and removal of these aromatic series can be promoted by the characteristic hydrocarbon reaction. Although a zeolite beta has higher shape selectivity unlike this and it is a little hard to make bulky aromatic series advance into the internal pore structure of a zeolite beta, a zeolite beta presents the remarkable selectivity which acts on the paraffin which has priority over the matter with the chain which ramified in the altitude which can exist in an insertion raw material, an alicyclic compound, and aromatic series, and has normal paraffins and the chain which ***** (ed) slightly in isomerization. It does not have a zeolite beta that it is very effective although it isomerizes to the matter with the chain which ramified the straight chain-like matter in altitude more comparatively, and it is only comparatively effective in the delow by removal of the straight chain-like matter as the result, and it can improve a viscosity index by generation of the isoparaffins which ramified in altitude.

However, selection of a zeolite may become complicated not only by the above-mentioned factor but by other factors. Although a zeolite like Zeolite Y which is an atmospheric-air hole more is effective in order that it may remove aromatic series according to hydrogenation cracking and may generate the product of hypoviscosity ; in the inclination which condenses the nature paraffin of a low in a product since these similar zeolites have the preferential operation to aromatic series -- for this reason These zeolites tend to go up the pour point of a product. In such a case the inclination it to be desirable to use a zeolite beta and for a zeolite beta to remain in aromatic series -- it is (the viscosity of a product is raised by it) -- it acts on paraffin, consequently the pour point of a product is fallen notably. That is, depending on the property of an insertion raw material, and the property of a product, any one zeolite is suitable. In order to use the desirable description of each zeolite, the combination of zeolites, for example, the combination of Zeolite Y and a zeolite beta, can be used, and the ratio of an above-mentioned zeolite can be chosen according to extent which needs each description of a zeolite.

Moreover, selection of metallic-hydrogen-izing / dehydrogenation component has relation in relative keeping of a reaction. High activity noble metals, especially platinum promote hydrogenation / dehydrogenation reaction very easily, and so, dehydrogenation of the paraffin is carried out to the nature intermediate field of an olefin at the sacrifice of a cracking reaction, and it is in the inclination which promotes paraffin isomerization by the mechanism which consists of next hydrogenating to isomerization products. Unlike this, the base metal which is seldom activity tends to promote hydrogenation cracking, and base metal can be admired when it is known that a cracking reaction is required in order to manufacture the product of a desired property so using the nature insertion raw materials of aromatic series like bright stock. Especially the combination of base metal like a nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, or nickel-tungsten-molybdenum is useful when above.

The contact delow of the 1st process of 1st process delow conditions has the request of the nature component of the nature paraffin of a long-chain low removed under isomerization to isoparaffins, and the conditions which will be promoted according to cracking if it kicks as if. It is generated depending on the conditions which the reaction which is not others' desired reaction and a desired request of various extent chooses as coincidence. For example, even when accompanied by loss of the yield which

it produces according to paraffin cracking which accompanies hydrogenation cracking and hydrogenation cracking of aromatic series, and which is produced inevitably to some extent in using an insertion raw material with a remarkable aromatic series property, it is desirable to promote hydrogenation cracking and to remove aromatic series. That is, the reaction condition chosen is dependent on the class of interaction of many factors and these factors. Main factors are properties for which the property and product of an insertion raw material ask. . A catalyst and other reaction conditions can be chosen depending on an above-mentioned factor. Selection of a catalyst and the effect of a reaction condition are usually as above-mentioned, the zeolite of higher acidity and whenever [higher / cruel] tend to promote a hydrogenation cracking reaction from an isomerism, and selection of a total invert ratio, and a hydrogenation / dehydrogenation component is committed as those elements. What type of result can be obtained from selection of the variable which can be used, and these factors can indicate only the index of a wide sense called ** on these specifications, in order to act mutually by the various approaches of affecting a result.

Usually, conditions can be indicated as warming and pressurization conditions. Although temperature is 400-450 degrees (about 750-850 degrees F) suitably, it can usually use 250-500 degrees C (about 480-930 degrees F) of low temperature like about 200 degrees C about the nature insertion raw materials of high paraffin. In order to tend to promote desired isomerization from a cracking reaction, generally low temperature is suitable for low-temperature use. However, since it depends whenever cruel, extent of cracking produced inevitably a little should recollect establishing the balance between reaction temperature and mean flow-time, in order to attain the suitable rate of isomerization and to make cracking into the minimum. A pressure can be the range of 4000-10000kPa (565 - 1435psig) more ordinarily to high pressure (3600psig), for example, 25000kPa(s). space velocity (LHSV) -- usually -- 0.1-10 hour-1 -- it is -1 more ordinarily for 0.2 to 0.5 hours. hydrogen / insertion raw material ratio -- usually -- 50-1000n**/** (about 280 to 5617 SCF/B) -- it is 200-400n**/** (about 1125 to 2250 SCF/B) suitably. If hydrogenation cracking increases net hydrogen consumption depending on a reaction path, hydrogen consumption increases, and when isomerization (hydrogen is a balance) is superior, hydrogen consumption will decrease. In using the nature neutral of paraffin (distillate), and an insertion raw material with comparatively few aromatic series contents like a rough low Net hydrogen consumption is usually below about 40n**/** (about 224 SCF/B). The insertion raw material which often contains more; aromatic series which are usually below 35n**/** (about 197 SCF/B) in a large quantity, When using a residue lubricating oil stock like especially bright stock, a lot of net hydrogen consumption must be expected, and it is usually the range of 50-100n**/** (about 280 to 560 SCF/B) (about 310 to 450 SCF/B), for example, 55-80n**/**. The configuration of actuation is the actuation which is indicated by U.S. Pat. No. 4,419,220 and the 4,518,485 specification, and down-flow system TORIKKURU floor actuation is suitable for it.

About 1 - 5 hours comparatively low to temperature that it is more desirable than hydrogenation cracking to make isomerization into max when using the nature insertion raw material of high paraffin of a low aromatic series content like a rough low, and so comparatively low, for example, 250-400-degree-C (about 480-750 degrees C) list, whenever cruel - The catalyst of the space velocity (LHSV) of 1 and comparatively low acidity is suitable. Moreover, since a zeolite beta has high selectivity in isomerization to the isoparaffins of the nature paraffin of a low, it is a suitable zeolite, but since the characteristic selectivity (concentration of paraffin is performed by it) which eats aromatic series away is not important for the insertion raw material which is the quality of paraffin altogether on parenchyma as for other zeolites like Zeolite Y, it is permissible. A noble-metals component, especially platinum are suitable from the same reason. on the other hand, when it is desirable to manufacture especially the lubricating oil (for a low aromatic series content to be suggested) of hypoviscosity using an insertion raw material with a comparatively high aromatic series content like bright stock Temperature (about 650-850 degrees F) higher than : which can choose conditions so that more hydrogenation cracking may be performed, for example, 350-450 degrees C, The zeolite Y which comes to contain base-metal hydrogenation / a dehydrogenation component like [for 0.1 to 1 hour] a lower space velocity, for example, -1 and a catalyst with acidity higher than that of a comparatively large pore dimension, for

example, a nickel-tungsten, or cobalt-molybdenum is suitable. In order to obtain extent of inversion which is needed in both cases, the temperature more than about 315 degree C (about 600 degrees F) is suitable.

As mentioned above, an invert ratio can usually be chosen with the property of the zeolite in an insertion raw material and a catalyst. For example, when the catalyst of comparatively large pore like a zeolite Y like bright stock which acts with the priority to the insertion raw material and aromatic series of a high aromatic series content comparatively is used, In order to only reach with the invert ratio to which Zeolite Y starts removal of paraffin in order to attain the fall of the predetermined pour point, for example, the fall of the pour point low 5.5 degrees C (10 degrees F) An invert ratio must be made higher than the case of the zeolite beta which acts with the priority for example, to the nature paraffin of a low. Probably, the catalyst which makes a zeolite beta a subject must be operated with the invert ratio higher than the catalyst which makes Zeolite Y a subject, in order to make a zeolite beta reach the invert ratio which starts removal of the aromatic series in an insertion raw material on the contrary when the fall of the pour point does not pose a problem but the fall of viscosity poses a problem, after a zeolite beta acts to paraffin. ; which means that can use the catalyst which makes a subject a zeolite with the catalyst and other comparatively large pores which make Zeolite Y a subject when using the insertion raw material of the quality of high paraffin with which removal of aromatic series does not pose a problem, but yield falls in order for the low isomerization selectivity of those catalysts to carry out specified-quantity reduction of the pour point -- so, the effectiveness of lubricating oil yield becomes low than the case where a zeolite beta is used. So, extent of inversion a lubricating oil boiling range outside, i.e., the product which usually boils at the temperature below 345 degrees C (about 650 degrees F), can be changed by whenever [of the property of an insertion raw material, and an operating condition / cruel]. When the nature insertion raw material of high paraffin with which a delow is carried out under comparatively quiet conditions at this process, consequently not hydrogenation cracking but isomerization is promoted is used, As a result of isomerization by which n-paraffin of a low edge of a lubricating oil boiling range is isomerized at the isoparaffins of the comparatively low boiling point ; which a certain amount of inversion produces -- the reaction of the cracking type which exists in coincidence in an insertion raw material and which is produced in coincidence especially by aromatic series makes still higher the net invert ratio to a low-boiling point product. In [whose insertion raw material is / like bright stock] being the insertion raw material of the quality of aromatic series comparatively, delow conditions are still crueller, consequently the hydrogenation cracking reaction which removes aromatic series is promoted, and an invert ratio corresponds and becomes high. As a common guide, the net invert ratio to the product outside a lubricating oil boiling range is usually 10 - 50 % of the weight at least 10% of the weight depending on the description of an insertion raw material, a property desirable about a product, and desirable product yield. about almost all the insertion raw material, it is found out that there is the optimal invert ratio about the highest VI to VI effectiveness or yield effectiveness, i.e., yield, or the highest yield, and, in almost all cases, it explains the case of being typical in large 3 Fig. and large 4 Fig. -- as -- this -- a 10 - 50-% of the weight invert ratio -- it is within the limits of a 15 - 40-% of the weight invert ratio more ordinarily.

Since selection whenever [of delow actuation] cruel cannot remove the nature component of a low which has completely a nature component of a straight chain low, and the chain which ramified slightly alternatively, maintaining a component with the chain which ramified in the altitude of the request which contributes to high VI of a product as mentioned above, it is an important element in this invention approach. For this reason, extent of a delow performed at the 1st process is limited, and the amount of survival of the nature component of a low removed at the 2nd following process remains as that result. in order to obtain Highest VI to an end product, until, as for the purpose which makes the highest the isoparaffin content of the outflow style from a contact delow process, the optimum conditions about this purpose are attained -- the -- it is attained by adjusting whenever [of 1 delow actuation / cruel]. When the contact time between a catalyst and an insertion raw material is extended, a catalyst performs not only desired paraffin isomerization but some cracking, and as the result, the isoparaffins which exist in the isoparaffin list generated by isomerization from the beginning in an

insertion raw material are converted, when contact time becomes long (please refer to Fig. 1). That is, the variable most important for actuation of once manufacturing a product with the best keeping of quality if the type and temperature of a catalyst are chosen, from a viewpoint is the contact time of an insertion raw material and a catalyst over contact activity. Furthermore, since a catalyst will age if actuation is continued, it is necessary for the optimal contact time to change itself as a function of the increment in the duration of actuation. The contact time (1-/LHSV) for making the isoparaffin content of a contact delow finishing outflow style into max under typical conditions as a common guide is usually 0.5 or less hours. However, when the low pour point is desirable, even longer contact time, and usual 1 hour can be used, and when the remarkable fall of the pour point is desirable, the contact time by 2 hours can be used.

Although this invention approach is characterized best about the effectiveness attained at each process, in order to make analysis actuation into the minimum in practice, using conditions a little lower than optimum conditions is considered. a delow amount to which the pour point of a contact delow finishing outflow style falls only by at least 11 degrees C (20 degrees F) as a common guide -- the -- 1 delow -- it should consider as the critical mass of a delow produced in process. a delow amount to which the pour point of the 1st process outflow style turns into the high pour point from the target pour point of a desired product more than 11 degree C (20 degrees F) -- the -- it should consider as the peak of a delow of 1 delow process. Manufacturing the product of the low pour point which the above-mentioned range which carries out a delow partially by isomerization usually makes the amount of isoparaffin manufactures max, consequently has high VI is found out. However, these numeric values are given as a common guide, and it is necessary to separate from above-mentioned rough order of magnitude, when using an insertion raw material with a rough low, the nature low of paraffin, or the very high pour point like petroleum, or when the target pour point of vaseline is very low, or there is a desirable thing. Usually, many insertion raw materials other than the rough low which is a solid-state in environmental temperature have the about 25-90 degrees C (about 75-195 degrees F) pour point. The range of the pour point of a product is usually -5--55 degree C (about 23- -67 degrees F), and it is above-mentioned limit within the limits, and can so usually perform a delow process.

The outflow style from a 1st process delow process is rectified, a lubricating oil boiling range outside, the low-boiling point partition of 345 degree-C- (about 650 degree-F-) can usually be separated, and then an intermediate product can be sent to the 2nd process, i.e., an alternative delow process. In using a solvent delow, in order to make easy control of the pour point of the 2nd process product, it is suitable for the low-boiling point product list generated at the 1st process to remove inorganic nitrogen and sulfur.

The outflow style from a 1st contact [of an alternative delow] delow process still contains high-melting un-n-paraffin in a nature straight chain of high low n-paraffin list. Since these cause the inconvenient pour point and an outflow style has the pour point higher than the target pour point of a product, it is required to remove these nature components of a low. In order to perform removal of n-paraffin and high-melting un-n-paraffin, without removing the desirable nature component of isoparaffin which contributes to high VI of a product, an alternative delow process is performed. Although this process removes the paraffin which has the chain which ramified slightly [the quality of a high low] in n-paraffin list, it leaves the isoparaffins which have the chain which ramified in altitude in an actuation style. Solvent delow actuation of common use can be used for this purpose. This is for ** in high selectivity about removal of the nature component of a low containing the paraffin in which solvent delow actuation has n-paraffin and the chain which ramified slightly like the contact delow approach which is high selectivity about the removal with n-paraffin and the chain which ramified slightly of paraffin.

Solvent delow actuation of solvent delow 2 type is becoming dominant in industry. The 1st solvent delow actuation is the ketone delow method which is independent or uses an acetone, a methyl ethyl ketone (MEK), or a ketone like methyl isobutyl ketone as a solvent with mixture with a nature solvent of aromatic series like benzene, toluene, or naphtha. It carries out to coincidence by pouring in a cold solvent to this oil at the point of a large number along the cooling tower where the mixture which mixed

this solvent with the oil, next was obtained is cooled using a scrape DOSA festival heat exchanger, or low **** passes mixing and cooling as an exception method. A scrape DOSA festival heat exchanger oil is applicable to additional cooling. current and the automatic refrigerant (autorefrigerant) with which actuation of other main types currently used uses as a solvent a low-molecular-weight volatility hydrocarbon like the propane which is gas with standard temperature and standard pressure -- it is law. The solvent of an automatic refrigerant method is added to low **** as a liquid under pressurization. Next, a solvent is evaporated, mixture is cooled and a part for a low is separated. As compared with the ketone method, the fault of this actuation is predetermined temperature, and it is in a part for a lot of lows which the amount of low is high solubility comparatively, and are attained by the refrigerant by the ketone delow method by whenever [same ** hyperthermia / as the ketone delow method] being unremovable. So, the pour point of a delow finishing oil is higher than the thing of the ketone delow method with predetermined ** fault, and in order that this may attain a low predetermined content or the predetermined pour point, it means that an oil must be cooled at parenchyma top low temperature from the ketone delow method. Moreover, the double solvent system which uses an automatic refrigerant like a propane or a propylene for a ketone list is advocated by for example, the U.S. Pat. No. 3,503,870 specification. A ketone has the operation effectiveness as a non-solvent which decrease in number the solubility for a low of an automatic refrigerant, one of the faults of a refrigerant system is avoided by it, and further, the evaporative cooling offered with an automatic refrigerant makes the minimum the dependency of a scrape DOSA festival heat exchanger, and avoids the main faults of ketone delow equipment by it. However, these actuation that affects the alternative removal with the nature component of a high low especially the straight chain n-paraffin, and the chain that is the quality of a low more, and that ramified slightly of an insertion raw material of paraffin can be used for this invention approach, in order to reduce the pour point of a contact delow finishing product to the target pour point of a product. The nature by-product of a low from a solvent delow can be recycled to actuation, and sum total yield can be increased. If required, the aromatic series and the residue hetero atom dross inclusion which deoiled the rough low by-product first and were condensed during the oil partition will be removed. In order to make isomerization of n-paraffin in a low part into the maximum, when there is recycle of the nature by-product of a low from a solvent delow, a zeolite beta is usually the suitable catalyst of an initial delow process.

as the exception method of a delow [solvent / alternative contact delow] -- the -- 2 delow process uses the contact delow actuation which has selectivity in the removal with n-paraffin and the chain which ramified slightly of paraffin. While use of actuation of this kind removes the nature components of a residue low, it can attain the desirable purpose of making desirable isoparaffins remain in a product. The contact delow approach receives cracking to be able to use a zeolite delow catalyst with high shape selectivity, and for the paraffin of a straight chain (or almost straight chain) able to advance into the internal structure of a zeolite, consequently for it perform those removal.

The nature component of a low constituting the cause of the high pour point which is not desirable removes the purpose of this process, and since it is in holding the nature component of isoparaffin which contributes to high VI, the delow catalyst should be chosen according to this last purpose. Although delow selectivity of a zeolite delow catalyst like [between n-paraffin and paraffin with the chain which ramified] is the function of zeolite structure, it is being unable to expect at all, even if based on the more general knowledge of the structure of a zeolite at least. It is expected that a delow offers the alternative delow which needs the zeolite with which only the paraffin, for example, the monomethyl paraffin, which can restrict the penetration to the internal pore structure of a zeolite rather, consequently have n-paraffin and the chain which probably ramified slightly can advance since it is generated by the selectivity cracking reaction within the internal pore structure of a zeolite. Although it is conditional, such a thing can be said. that is, it explains below -- as -- a pore dimension zeolite like ZSM-22 and ZSM-23 (eight or more control characteristics) while being controlled more -- most -- a low -- they are not the only conditions although it is high selectivity at removal of a **** component. The reason is that it is found out that the specific zeolites it is expected to be to offer the penetration to the interior pore structure of a zeolite seldom controlled are very effective like the alternative delow catalyst for the

purpose of this invention. As an example of this phenomenon, it is observed that permutite TMA ofrettite offers high selectivity about removal of n-paraffin as indicated by the 24-31st page of the 86th volume of journal OBU KATARISHISU (J. Catalysis) (1984). Although TMA ofrettite has the control characteristic of 3.7 as indicated by this reference, about the delow by n-paraffin removal, there is selectivity from ZSM-5 (C. I.=8.3). Moreover, it is observed that zeolite ZSM-35 (C. I.=4.5) is high selectivity about n-paraffin removal. Furthermore, although a certain kind of zeolite could not be expected based on what has selectivity about a delow property, and its structure, when these zeolites were mixed with the suitable metal organic-functions object, it was found out that it is very effective in the fact and an alternative delow. dense as this is indicated by the United States patent application S. No. N.692,139 specification with which the alternative delow method which uses Pt-ZSM -39 which attached on July 18, 1984, came out, and applied is indicated -- the case where it mixes with platinum by using phase clathrate DAIPU zeolite ZSM-39 as a metal -- this -- it was found out that ZSM-39 are an effective shape selectivity delow catalyst.

So, when an above-mentioned design is taken into consideration, it is best to indicate the property of the result obtained by using a specific catalyst rather than the high selectivity delow actuation demanded at this process of this invention expresses the property of the catalyst itself. Usually, it is suitable for the delow catalyst used for this process that it must be alternative like zeolite ZSM-5 at least about the removal with n-paraffin and the chain which ramified slightly of paraffin, and is more nearly alternative than ZSM-5 about this.

The selectivity of a delow catalyst can be measured by the approach indicated by the 24-31st page of the 86th volume of journal OBU KATARISHISU (1984). If it says briefly, the product from which whenever [cruel] is changed, carries out a delow in contact on the zeolite which is interested in an insertion raw material, and the pour point differs will be obtained. Next, as compared with the invert ratio of ZSM-5, relative selectivity can be measured by comparison according an invert ratio required in order to perform the delow of predetermined extent to a graph. TMA ofrettite is more nearly alternative than ZSM-5 so that it may be shown by the fact that the lower product pour point can be obtained by whenever [low invert ratio, i.e., **** low, cruel], as indicated by above-mentioned reference. Although the compatibility of the specific zeolite about an alternative delow can be measured by usually using a standard insertion raw material, i.e., a model insertion raw material, in order to evaluate completely the selectivity under existence of the competitive reaction generated by existence of other components in the 2nd process, it is suitable that processing by actual delow actuation measures the selectivity of a catalyst using a required insertion raw material, i.e., the 1st process outflow style. In order to perform the most exact comparison, not only an insertion raw material but the conditions which encounter at a contact-delow process should be repeated. That is, the comparison should be performed using conditions, whenever [which can obtain an invert ratio required in order to obtain a suitable insertion raw material and the desired product pour point / predetermined] cruel. In order for a solvent delow to perform a predetermined pour point fall about a predetermined insertion raw material about this, it is alternative like ZSM-5 at least. It is because it participates also in the non-selectivity delow of a usual some which means a higher delow invert ratio when especially ZSM-5 tend to obtain the low target pour point to a solvent delow removing only the nature component of a low required in order to fall the pour point to the target pour point, and this reason not removing other components.

The zeolites considered by consideration on what has the biggest potential capacity in a high contact-delow required of the 2nd process, and easy structure are pore dimension zeolites while being controlled by altitude rather than it performed advanced control of penetration of the hydrocarbon molecule to the interior pore structure of a zeolite. It is desirable that the control characteristic of these zeolites is about 8 at least, and these zeolites have about n-hexane and it has 5 or less % of the weight of the amount of hydrocarbon sorptions suitably about a cyclohexane 5 or less % of the weight at least 10 or less % of the weight further (the amount of sorptions which is 50 degrees C and was measured by 2666Pa carbonization hydrogen pressure as mentioned above). Since it is the description of these zeolites that it is an inside pore dimension, a control characteristic is usually between 8-12. This kind of zeolite is an inside pore dimension zeolite of comparatively small pore like ZSM-22 or ZSM-23 which usually has

the control characteristic 9 [about], 4.5 % of the weight of n-hexane sorption ****, and 2.9 % of the weight of cyclohexane sorption ****. ; zeolite ZSM-23 currently indicated by the United States patent application S.N.373,451 No., 373,542 specification, and U.S. Pat. No. 4,481,177 specification for which zeolite ZSM-22 applied as of April 30, 1982 are indicated by the U.S. Pat. No. 4,076,842 specification. Zeolite ZSM-22 or ZSM-23, those properties, and the preparation approach are indicated by the above-mentioned specification.

the pore dimension matter while having the pore of the comparatively big dimension which goes into the pore dimension range while being obtained with 10 membered-ring property of the crystal structure of a zeolite -- the -- although it can be used for 2 delow process, since this zeolite is not usually considered as what offers the penetration controlled by the altitude to those internal pore systems -- this zeolite -- usually -- a line -- it is not high selectivity at removal of paraffin and the paraffin which is almost a line - - it will come out. So, this zeolite is in the inclination to remove more desirable isoparaffins a little, and has a bad influence on a yield list further at VI. A pore zeolite while this effectiveness becomes remarkable by the case where the effective pore dimension of a zeolite increases and having comparatively large pore like ZSM-12 or ZSM-38 (C. I.=2) by it has selectivity lower than ZSM-5 which can be considerably satisfied with loss of the some of yield and VI as compared with zeolite ZSM-22 and ZSM-23, or ZSM-11 (C. I.=6-8). However, it was found out as mentioned above in other inside pore dimension [like not the only determinant but the TMA of retentive of delow selectivity, and ZSM-35] whose control characteristic is that this zeolite is effective in a contact-delow required of this process so that it may be contact-like [zeolites / 5 / ZSM-]. Although it is the cause of delow selectivity that the defect structure in the crystal of these zeolites is observed, and explanation will be possible about irregular selectivity on appearance if a structural property is considered more in a detail, it is clear that final criteria's about selection of a delow catalyst actually useful at this process selectivity must be determined experientially as mentioned above.

It will also be considered that potential capacity is in the alternative delow of the type of a request of the zeolite which offers the penetration to the internal pore structure controlled by altitude from control of the penetration to the internal pore structure of other zeolites, especially an inside pore dimension zeolite based on easy structural consideration. Since it is required in order that penetration of the some to the internal pore structure of a zeolite may perform alternative removal of the nature paraffin of a low even if controlled, a zeolite must be able to sorb hydrocarbons a little at least. so -- although these zeolites possess pore with a shortest dimension of about 3.5Å and usually have the minimum pore dimension of at least 4.0Å -- the structure of pore -- usually -- a line -- penetration of all the matter except paraffin is eliminated -- I will come out. However, the above-mentioned potentia may be mitigated by other considerations. For example, although small pore dimension zeolite erionite (C. I.=38) can sorb n-paraffin dense as mentioned above, although it is not effective in cracking in long-chain n-paraffin because of diffusion control, in mixing phase zeolite ZSM-39 with a suitable metal organic-functions object Since the delow of ZSM-39 can be carried out effectively, it cannot expect that use of a suitable metal organic-functions object and erionite cannot perform an alternative delow. It is useful because of a practical reason, the small pore permutite A, i.e., the zeolite, which sorbs n-paraffin, and it is not so. This is because this zeolite is not stable enough. Although other small pore zeolites like zeolite ZSM-34 indicated by the U.S. Pat. No. 4,086,186 specification offer the smaller potentia, it is best to choose the zeolite used for this process as mentioned above based on experiential decision.

; containing metallic-hydrogen-izing / a dehydrogenation component like the type above-mentioned [the delow catalyst used for the 2nd process], even when not by any means required, in order that metallic-hydrogen-izing / dehydrogenation component may promote an alternative cracking reaction A delow is usually performed desirably [in order to promote the isomerization mechanism included by the cracking sequence] by existence of metallic-hydrogen-izing / dehydrogenation component under existence of the hydrogen under pressurization for the same reason. Moreover, use of a metal organic-functions object can promote delay of aging of the catalyst under existence of hydrogen, and can make some catalyst like ZSM-39 act effectively as a delow catalyst as mentioned above. the [usually above-mentioned / a metal / metal, i.e., periodic table,] -- the [IB group and] -- the [an IVA group and] -- the [VA group

and] -- the [a VIA group and] -- the [a VIIA group or] -- the [which is a VIIIA group's metal and includes nickel, cobalt, molybdenum base metal like a tungsten or noble metals especially platinum, or palladium / periodic-table] -- the [a VIA group or] -- a VIIIA group's metal is suitable. The amount of a metal component is usually 0.1 - 10 % of the weight as mentioned above, and a parent, i.e., a binder, can be used if needed.

The shape selectivity delow which uses the zeolites controlled by above-mentioned altitude can be performed on the same general actuation as other contact delow actuation and the same general actuation, for example, the actuation mentioned above about the 1st contact delow process, and similar conditions. namely, the bottom of the pressurization whose conditions usually use warming and hydrogen -- it is -- usually -- 250-500 degrees C -- more -- common -- up to the temperature of 300-450 degrees C, and 25,000kPa -- more -- common -- the pressure to 4000-10,000kPa, and 0.1-10 hour-1 -- more -- common -- the space velocity (LHSV) of 0.2-5 hour-1, and 500-1000n**/** -- it is the hydrogen recycle ratio of 200-400n**/** more ordinarily. These conditions are equivalent to the conditions indicated by the U.S. Pat. No. 4,222,855 specification which has indicated the delow actuation which uses zeolite ZSM-23 and ZSM-35 under predetermined delow conditions. Moreover, the contact delow method is indicated by for example, U.S. Pat. No. 4,510,045, 4,510,043, 3,844,938, the No. 3,668,113 specification, and the U.S. reissue patent No. 28,398 specification. The suitable operating condition for these specifications is indicated.

The alternative contact delow of the 2nd process is more suitable than a solvent delow, when manufacturing the lubricating oil product of the low pour point especially. A MEK delow is [about] about the coolant temperature which can usually be attained. -It restricts to the 35 degrees C (about -30 degrees F) product pour point. In a product with the pour point lower than this value Although a contact delow must be used, it is not a thing only depending on the selectivity of the delow catalyst which the pour point of the end product obtained uses for the 2nd process. It depends, also whenever [of actuation] cruel, and it is [about]. -when the pour point 18 degrees C or less must be obtained In this process, since it is usually required to remove high-melting monomethyl paraffin alternatively especially a little [of n-paraffin and un-n-paraffin], this affects VI of an end product. Next, in order to obtain the lower pour point by removing the paraffin which ramifies in altitude more, when a delow becomes gradually more cruel, it is expected that VI of a product corresponds and deteriorates. Therefore, the equilibrium between the pour point and VI is taken [except] into consideration to decision whenever delow cruel, when one of these properties is the most important.

The invert ratio of the 2nd process can be changed according to the difference of desirable extent of a delow, i.e., the target pour point and the pour point of the 1st process outflow style, at this time. Moreover, as for the invert ratio beyond this, the :minimum invert ratio also depending on the selectivity of the delow catalyst which uses this invert ratio shows [alternative removal (about -it is made to descend to the pour point which is 18 degrees C) of n-paraffin, n-paraffin, and] non-selectivity hydrogenation cracking of un-n-paraffin more in relation to alternative removal (it is made to descend to the low product pour point) of high-melting un-n-paraffin. so, an invert ratio higher when using the lower product pour point and the delow catalyst which does not not much have selectivity -- and a lot of hydrogen consumption is encountered rather than it corresponds. general -- a lubricating oil -- the invert ratio to 315 degree-C- and the product which boils at 345 degree-C- more ordinarily is at least 5 % of the weight, and it is [out of range /, for example, only in order to acquire the lower pour point using the catalyst which is selectivity from the catalyst, ZSM-5 / i.e., /, which in almost all cases is at least 10 % of the weight, and has the selectivity which needs the invert ratio to about 30 % of the weight,] required.

After falling to the value of a request of the pour point of an oil by the alternative delow of the 2nd process, various finish processings of hydro finishing, clay percolation, etc. can be performed to a delow finishing product, a coloring object can be removed, and a lubricating oil product with a desired property can be manufactured. When using a contact delow for the 2nd process, a light partition can be removed using rectification and volatile specification can be satisfied.

Of course, it is in being able to use a delow process for the 2nd process serially, and the purpose of this

2nd process not improving VI to coincidence like the 1st process, but only satisfying the pour point especially. Especially advantageous operating procedure performs a partial solvent delow about this with the 1st isomerization / delow process of using a partial solvent delow, and it is in continuing the following alternative contact delow. When performing this, the nature by-product of a low from a solvent delow process (rough low) can be recycled at the 1st isomerization / delow process. In this approach, although the low pour point, for example, a lubricating oil product -20 degrees C or less, can be obtained according to the alternative contact delow process after a delow [solvent] It is collected when the nature component of a low removed in order to obtain the last low pour point recycles to the 1st isomerization / delow process partially at least, and since they are converted partially at least at the high VI isoparaffins which are seldom the quality of a low, high yield is obtained. This removes completely the nature component of a low which is not removed in an easy 2 process contact delow required in order to manufacture the product of the very low pour point, i.e., the 1st isomerization / delow process, by the alternative delow of the 2nd process, it carries out shape selectivity hydrogenation cracking to the product outside the distillate range, and it shows that the easy 2 process contact delow method made to lose from the last lubricating oil product by it is advantageous. So, the nature recycle of a low from solvent delow equipment is [about / the fixed pour point, especially]. -Yield is made increased and a last delow process must be performed in contact in the pour point 35 degrees C or less. Therefore, the 3 process delow using a middle process solvent delow can optimize the pour point and yield. the case where the nature recycle of a low from a solvent delow is used -- the -- the suitable catalyst for 1 delow process is a zeolite beta, and the amount of the isoparaffins manufactured by isomerization of n-paraffin from the nature by-product of a low can be made into max. the special advantage of this invention approach -- this invention approach -- the nature paraffin of a low (in spite of having hypoviscosity and a hyperviscous characteristic) -- the -- it is efficient and is in the thing which can convert to the isoparaffins which are not the quality of a low just because it is very desirable, and can fall by the 2nd process subsequently to the level of a request of the pour point at 1 delow process and for which the pour point and yield of a product can be optimized. The lubricating oil which a product has the viscosity which possessed high VI, for this reason was excellent in whenever [low-temperature], and has a low-temperature property good [without using the low molecular weight constituent in the inclination which an volatile problem produces] can be manufactured. Moreover, the outstanding high VI value acquired can decrease the amount of expensive VI improvement agent. Furthermore, the capacity of the actuation for manufacturing hypoviscosity, a hyperviscous characteristic, and a low pour point lubricating oil from a purification style without a chance of using it like a rough low before, and manufacturing the same lubricating oil product with good yield from the nature residue stock of aromatic series is to give an economical advantage remarkable in a lubricating oil refiner.

An example (hereafter, unless it mentions specially, it is only indicated as an "example") is given to below, and this invention is explained further.

Two sorts of hydrogen-treating finishing lubricating oil stocks were processed by the 2 process delow which consists of using the part I part contact delow process on the catalyst which makes a subject Example 1 - 2 zeolite beta, and the following MEK solvent delow process. The 1st lubricating oil stock (Example 1) was gas oil obtained by rectifying a Minase crude oil and then usually carrying out a hydrogen treating on a NiMo/A**2O3 hydrogen-treating catalyst by the temperature of 375-390 degrees C (about 710-735 degrees F), the pressure of 5620kPa (about 800 psig(s)), 1LHSV, and hydrogen / insertion raw material ratio 712n**/**. The 2nd stock (Example 2) was obtained from stat FUJODO (Statfjord) which used the same conditions. The property of a lubricating oil stock is indicated to the following table [3rd] and the 4th table.

A 3rd table HDT MINASU insertion raw material nominal rating boiling range, ** (degree F) 345 - 510 (650-950) API gravity 38.2 consistencies and g/cc 0.834H, weight % 14.65S, weight % 0.02 Ns, weight ppm The 16 pour points, ** (degree F) 38(100) KV, 100 degrees C, cSti 3.324ps/N/A % of the weight paraffin 66 naphthenes 20 aromatic series A 14 4th table HDT stat FUJO insertion raw material nominal rating boiling range, ** (degree F) 345 - 455 (650-850) API-gravity 31.0 consistency and g/cc 0.871H,

weight % 13.76S, weight % 0.012 Ns, weight ppm The 34 pour points, ** (degree F) 32 (90) KV, 100 degrees C, cSt 4.139ps/N/A % of the weight paraffin 20 naphthenes 42 aromatic series The contact delow of 282 sorts of insertion raw materials was carried out on Pt / zeolite beta catalyst (inside of an alumina 65% of the weight of a zeolite; the silica / alumina ratio 100 [about] of a zeolite /1 ;P. t 0.6 % of the weight), and the intermediate product of the various pour points was acquired by changing whenever [of delow actuation / cruel]. The hydrogen pressure of 2860kPa(s) (400psig), the hydrogen / insertion raw material ratio of 356n**/**, 1 hour - Whenever [of a request / cruel] was obtained using LHSV of 1, and the various temperature of 330-370 degrees C (630-700 degrees F), and the delow was performed.

Next, the solvent delow of the MEK solvent using toluene was carried out by the solvent / oil weight ratios 3/1 by MEK / toluene weight ratios 60/40 by making into an anti solvent (antisolvent) the intermediate product which carried out the delow partially. The end product pour point set up beforehand was obtained by adjusting a solvent delow, cooling a refrigerant low about 5-17 degrees (about 10-30 degrees F), and removing a part for the low which precipitated next from pour point specification. When the pour point was automatically measured by the auto pore (Autopour), the result equal to the pour point measured by ASTM-D-97 was obtained.

The viscosity index of a last delow finishing product was measured next. A result is shown in Fig. 3 showing the relation of the pour point of an intermediate product which carried out the delow on VI and the partial target of a product. Fig. 3 -- a highest VI value -- the -- being obtained by adjusting whenever [of 1 delow process / cruel] to an optimum value, next compensating a delow with an alternative delow process is shown, and the potential capacity which makes max the content of the high VI isoparaffins in lubricant by this actuation is shown.

the rough low obtained from the solvent (MEK) delow of the neutral oil of 300SUSs (65cSt) obtained from the example 3 Arab Wright crude oil -- a sequential contact delow -- and the solvent delow was carried out. The rough low had the property indicated to the following table [5th].

The 5th table API gravity 39 consistencies and g/cc 0.830 hydrogen, weight % 15.14 sulfur, weight % 0.18 nitrogen, weight ppm The 11 melting points, ** (degree F) 57(135) KV, 100 degrees C, cSt 5.168PNA(s) and weight % paraffin 70.3 naphthenes 13.6 aromatic series 16.3 simulation distillation % ** **F 5 375 71010 413 77530 440 82550 460 86070 482 90090 500 93295 507 A 345 degree-C+ (650degree-F+) invert ratio which carries out the delow of the 945 rough low in contact on the same zeolite beta delow catalyst as what was used for Examples 1-2 by whenever [various / cruel], and is different was obtained. Temperature was changed among about 360-375 degrees C (675-710 degrees F), hydrogen pressure was 2860kPa(s) (400psig), hydrogen / insertion raw material ratio was 356n**/**s, and LHSV was -1 for 1 hour. The invert ratio changed to about 15 - 50% of the weight.

Next, in order to use MEK/toluene (weight ratios 60/40) for the intermediate product which carried out the delow partially and to obtain the -6.7 degrees C (20 degrees F) end product pour point by the solvent / oil weight ratios 3/1, conditions were adjusted and the solvent (MEK) delow was performed. Lubricant yield and VI value are shown in Fig. 4 . Fig. 4 shows the potential capacity for optimizing actuation without remarkable loss of the variable which is not optimized about VI effectiveness and yield effectiveness. Furthermore, very good VI value of this nature lubricant of high paraffin should be mentioned especially.

The intermediate product which carried out the contact delow and which carried out the delow partially under the same usual conditions including the temperature which adjusted the hydrogen-treating finishing MINASU gas oil insertion raw material used for 1 five examples in order to obtain the 24 degrees C (75 degrees F) pour point and the viscosity index of 115.1 on the zeolite beta catalyst of Examples 1-2 was acquired.

Next, it is a Pt/ZSM-23 delow catalyst (1.0 % of the weight of Pt(s)) about an intermediate product. On SiO₂ / A**2O₃ ratio binders, the temperature of 315-345 degrees C (600-650 degrees F), [114/1 and 35 % of the weight of alumina binders] Hydrogen / hydrogen pressure and insertion raw material ratio 712n**/** and 1 hour of 2860kPa(s) (400psig) - The contact delow was carried out by LHSV of 1, alternative removal of the nature component of a low was performed, and the various end product pour

points were obtained. The viscosity index of a product is indicated to the following table [6th].
the 6th table pour point and ** (degree F) VI-20 (-5) 107.5-29 (-20) 105.4-40 (-40) 103.5 -- it compares
with the product obtained by carrying out the delow of the same hydrogen-treating finishing insertion
raw material only on a ZSM-23 delow catalyst as shows these results in the following table [7th].
The 7th table single process ZSM-23 delow pour point, ** (degree F) VI-9 (+15) As for the 101.4
above-mentioned comparison, the 2 process delow of this invention shows that even the lower pour
point can obtain high VI of an end product.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

It is a graph explaining the effect of [whenever Fig. 1 is / to the nature content of paraffin in an insertion raw material / contact delow / cruel]. Fig. 2 is a graph which shows the relation of the pour point of all the liquid products from the contact delow process of whenever [of actuation] cruel. the graph which shows two sorts [as opposed to the pour point of an intermediate product, i.e., the product which carried out the delow partially, in Fig. 3] of relation of VI of lubricant which carried out the delow -- it is -- the [about an insertion raw material with special Fig. 4] -- it is the graph which shows VI of the product to the invert ratio of 1 delow process, and the relation of yield.

[Translation done.]

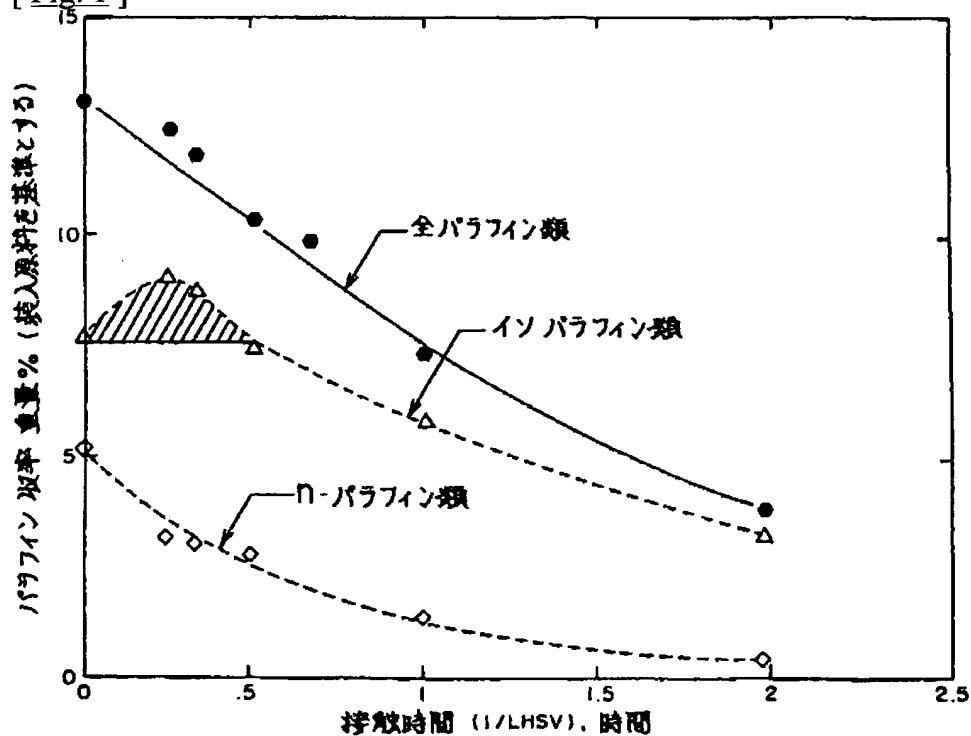
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

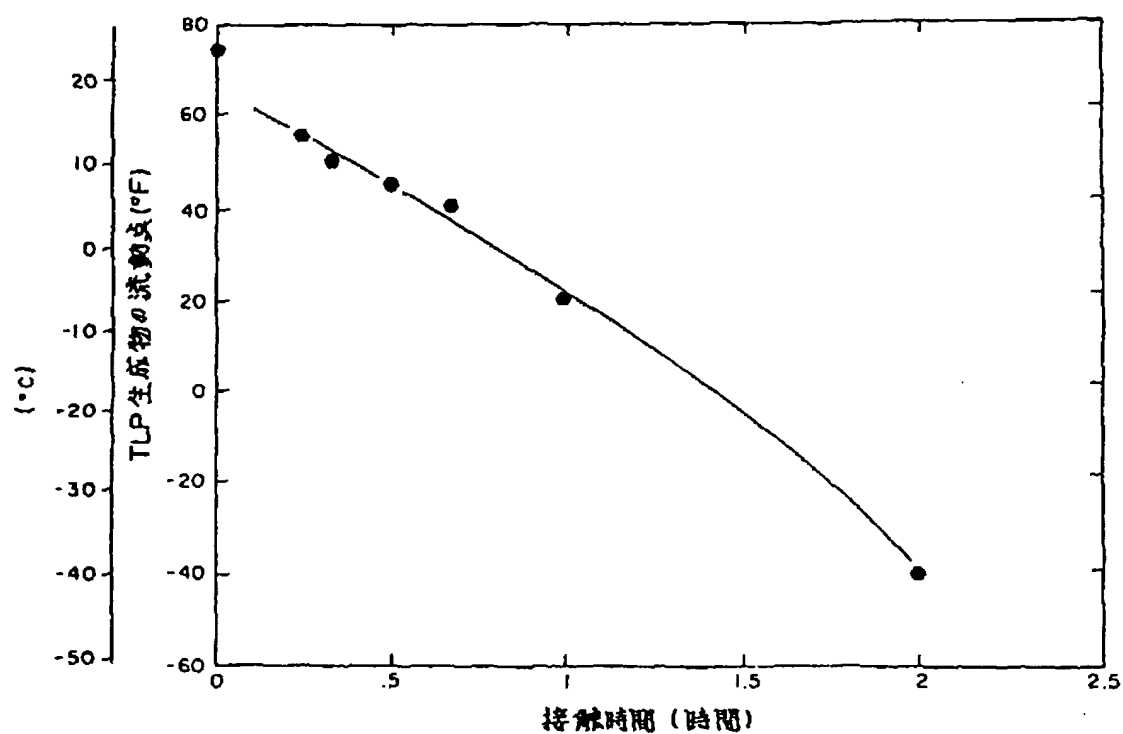
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

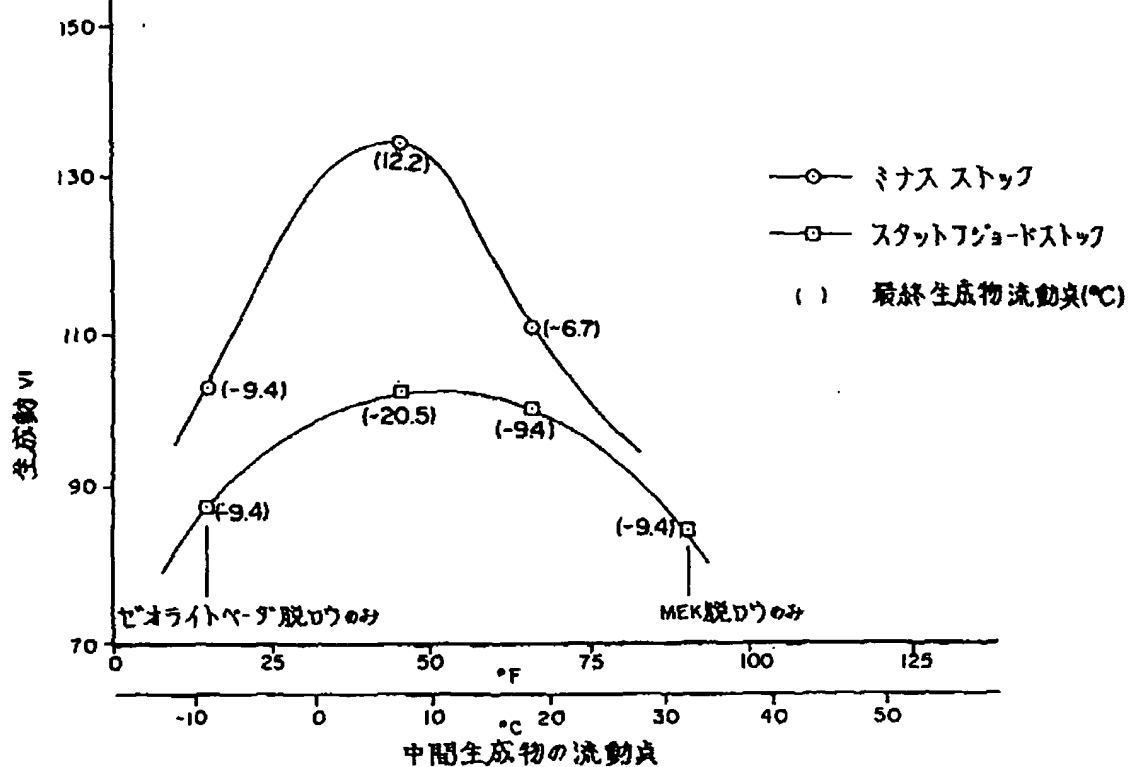
[Fig. 1]



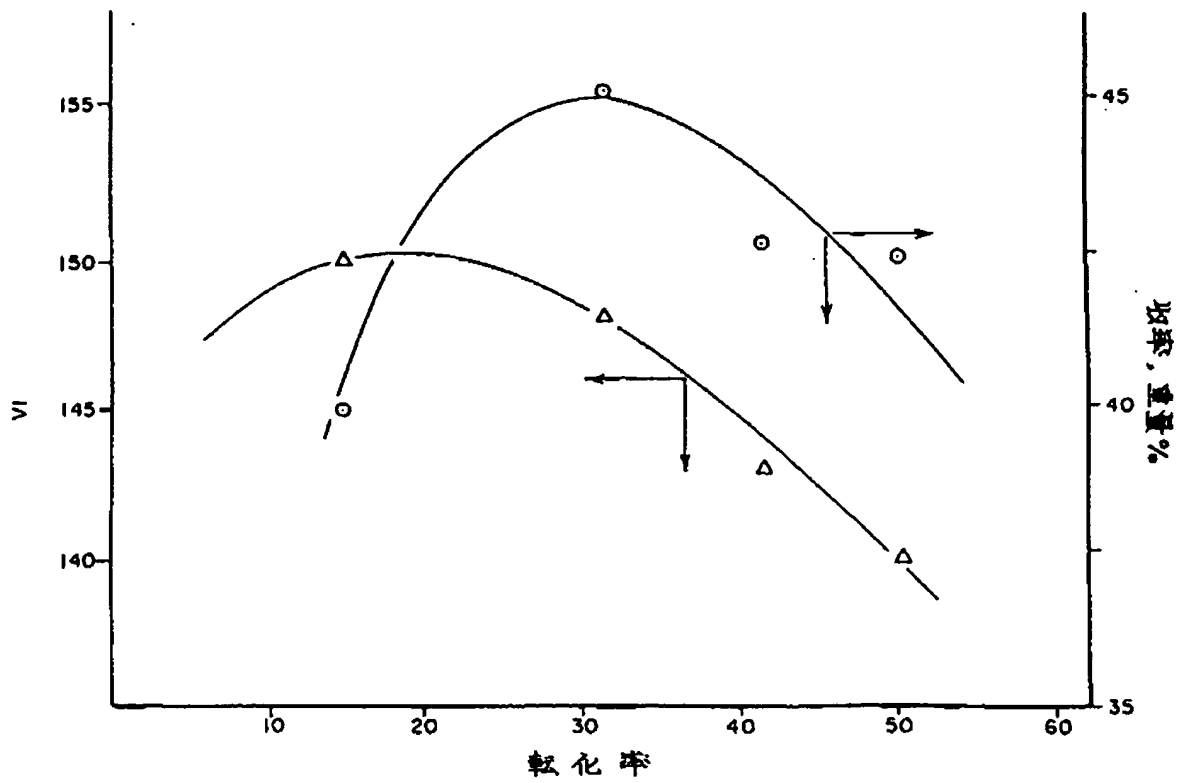
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-62960

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C10G 65/04		2115-4H		
67/04		2115-4H		
// C10G 45/64		2115-4H		
73/12		2115-4H		
73/22		2115-4H		

発明の数1(全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願昭61-260534

(22)出願日 昭和61年(1986)10月31日

(65)公開番号 特開昭62-112691

(43)公開日 昭和62年(1987)5月23日

(31)優先権主張番号 793937

(32)優先日 1985年11月1日

(33)優先権主張国 米国(US)

審査前置に係属中

(71)出願人 999999999

モービル オイル コーポレーション
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ニュー
ヨーク市 イースト フォーティセカンド
ストリート 150

(72)発明者 ウィリアム・エヴァレット・ガーウッド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ハ
ドンフィールド、ウォーウィック・ロード
125

(72)発明者 クェン・ゴク・レ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、チ
ェリー・ヒル、ロード・アイランド・アベ
ニュー 330

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外2名)

審査官 岩瀬 真紀子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 潤滑剤の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】第1工程として、ロウ質パラフィン成分類含有潤滑基油とシリカ／アルミナ比少なくとも10／1を有し且つ少なくとも6Åの最小寸法の気孔をもつ少なくとも1種のゼオライト及び周期律表第VIA族または第VIIIA族の少なくとも1種の金属を含む水素化／脱水素化成分を含有してなる異性化脱ロウ触媒を水素の存在下、250～500℃の温度、4000～25000kPaの圧力及び0.1～10／時間の空間速度で接触させて、ロウ質パラフィン成分を部分的に除去して目標流動点より少なくとも12℃以上高い流動点をもつ中間生成物を製造し、

ついで第2工程として、溶媒脱ロウにより、またはZSM-22、ZSM-23、ZSM-35もしくはTAMオフレタイトを含有してなる形状選択性脱ロウ触媒を用

2

いて、水素の存在下、250～500℃の温度、4000～25000kPaの圧力及び0.1～10／時間の空間速度で、前記中間生成物を選択的に脱ロウすることにより、イソパラフィン成分より直鎖ロウ質パラフィン成分を優先的に除去し、目標流動点をもつ潤滑油ストック生成物を製造することを特徴とする目標流動点及び高粘度指数をもつ潤滑油ストックの製造方法。

【請求項2】異性化脱ロウ触媒がゼオライトベータを含有してなり、中間生成物中に残存するロウ質成分がZSM-23含有触媒により選択的に除去される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は潤滑剤類の製造方法に関し、更に詳しくは高粘度指数の炭化水素潤滑剤類の製造方法に関する。

鉱油潤滑剤は種々の精製操作により種々の原油ストック

から誘導される。通常、これらの精製操作は適当な沸点、粘度、粘度指数（V I）及び他の特徴をもつ潤滑基油を得ることを指向するものである。通常、潤滑基油は常圧蒸留塔または減圧蒸留塔で原油を蒸留し、次に所望でない芳香族成分を分離し、最後に脱ロウ及び種々の仕上げ工程を行なうことによって原油から製造することができる。芳香族成分が高粘度及び非常に低い粘度指数を導くために、アスファルト質タイプ原油の使用は該原油中に含まれる多量の芳香族成分を分離した後の許容できる潤滑油ストックの収率が非常に低くなるために好ましくない；それ故、パラフィン質原油及びナフテン質原油が好適であるが、望ましくない芳香族質成分を除去するために芳香族成分の分離操作はまだ必要である。通常ニュートラル類、例えばヘビーニュートラル、ライトニュートラル等と呼ばれる潤滑剤抽出区分の場合には、芳香族類は芳香族成分の抽出について選択性のあるスルホラン、ユーデックスまたは他の物質のような溶媒を使用する溶媒抽出により抽出できる。潤滑油ストックが残さ潤滑油ストックである場合には、まず、アスファルテン類をプロパン脱れき工程で除去し、次に、残存する芳香族類の溶媒抽出を行なって通常ブライトストックと呼ばれる潤滑剤を製造することができる。しかし、どちらの場合においても、潤滑剤についての脱ロウ工程は通常十分に低い流動点及び曇点とするために必要であり、その結果、得られた潤滑剤は低温下で溶解しにくいパラフィン質成分を凝固すなわち沈殿することがない。

石油精製工業において、多数の脱ロウ操作が既知であり、これらのなかでメチルエチルケトン（MEK）及び液体プロパンのような溶媒による溶媒脱ロウは石油精製工業において広く使用されている操作である。しかし、近年、潤滑油ストックを製造するために接触脱ロウ操作を使用することが提唱されており、これらの操作は慣用の溶媒脱ロウ操作を越える多数の利点を有する。提唱されている接触脱ロウ操作は例えば1975年1月6日付オイル・エンド・ガス・ジャーナル(Oil and Gas Journal)第69～73頁、米国再発行特許第28,398号明細書、米国特許第3,956,102号及び同第4,100,056号明細書のような多数の文献に開示されている暖房油、ジェット燃料及び灯油のような中間抽出油区分を脱ロウするために提唱された操作と通常同様である。通常、上述の操作は比較的長い鎖状末端基をもつパラフィン類を選択的にクラッキングして次工程で比較的高沸点の潤滑油ストックから蒸留により除去することができる低分子量生成物を製造することにより操作することができる。この目的のために提唱された触媒は通常直鎖ロウ質n-パラフィン類単独または該パラフィン類と僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類のみを導入させるが、高度に枝分れした鎖をもつ物質及び脂環式化合物類を排除する気孔寸法をもつゼオライト類である。ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZS

M-35及びZSM-38のようなゼオライト類が米国特許第3,894,938号、同第4,176,050号、同第4,181,598号、同第4,222,855号、同第4,229,282号及び同第4,247,388号明細書に記載されているような脱ロウ操作のために提唱されている。合成オフレタイトを使用する脱ロウ操作は米国特許第4,259,174号明細書に記載されている。

接触脱ロウ操作は望ましくない低価値生成物と現在見なされている多量の固体パラフィン質ロウを製造しないために工業的に魅力があるが、接触脱ロウ操作にも欠点があり、このために接触脱ロウ操作と他の操作を組み合わせることで満足のいく特性の潤滑油ストックを製造するためのある提唱が為されている。例えば、米国特許第4,181,598号明細書はロウ質区分を溶媒精製し、次にZSM-5上で接触脱ロウし、次に生成物を水素化処理することからなる高品質潤滑基油の製造方法を開示している。米国特許第4,428,819号明細書は接触脱ロウした油を水素化異性化処理して一夜曇点試験（ASTM D2500-66）の性能の低下の一因である石油ロウ分の残存量を除去することからなる接触脱ロウした潤滑油ストックの品質改善方法を開示している。この方法はn-パラフィンが僅かに枝分れしたパラフィン類及び環状パラフィン類より非常に速くクラッキングされ、その結果、直鎖パラフィン類が除去されるために満足のいく流動点は得られるが、油が長期間にわたり比較的低温にさらされた場合に一夜曇点試験の性能の低下の一因となる枝分れパラフィン類及び環状パラフィン類の残存量が油中に残存することがあるというZSM-5のような中気孔脱ロウ触媒の1つの欠点を克服することを意図するものである。この期間中に、溶解しにくい僅かに枝分れしたパラフィン類及び環状パラフィン類よりなる石油ロウ分は核化し、かなりの曇りを生ずるに充分な寸法のロウ質結晶へ成長する。高転化率で脱ロウ操作を運転し、その結果として石油ロウ分を直鎖パラフィン類と共に除去することにより石油ロウ分を除去することができるが、この場合には、通常許容できないと見なされる収率の損失を招いた。従って、次の処理工程の必要性が明らかとなる。上述のように、ZSM-5のような中気孔寸法ゼオライト類を使用する慣用の接触脱ロウ方法は装入原料のロウ質成分を選択的にクラッキングすることによって操作される。これは所望の沸点範囲にある成分が他の生成物では有用であることがあるが、潤滑油ストックからは除去しなければならない比較的低沸点区分へ大量に転化されるために収率を損失する結果となる。潤滑油ストックの処理における顕著な進歩は米国特許第4,419,220号及び同第4,518,485号明細書に記載されており、これらの特許明細書には直鎖パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類よりなる装入原料中のロウ質成分がゼオライトベータを主体とする触媒上での異性化により除去されることが記載されている。異性化中に、ロウ質

成分は直鎖パラフィンに比して低ロウ質性のイソパラフィン類に転化され、同時に僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類は高度に枝分れした脂肪族類へ異性化される。上述の操作中に、ある程度のクラッキングが起こり、その結果、異性化により流動点が低下するばかりでなく、更に重質区分が若干クラッキングまたは水素化クラッキングされ、低粘度生成物の原因となる液体範囲物質を形成する。しかし、クラッキングの程度は装入原料のできるだけ多くが所望の沸点範囲に維持されるように制限される。上述のように、この方法はゼオライトベータと一緒に適当な水素化/脱水素化成分、代表的にはコバルト、モリブデン、ニッケル、タングステン、パラジウムまたは白金のような周期表（本明細書に使用する周期表はIUPACにより承認された周期表である）第VIA族～第VIII族の単金属または貴金属を主体とするものを使用する。米国特許第4,518,485号明細書に記載されているように、異性化脱ロウ工程の前に、2工程水素化処理-水素化クラッキング法において用いられる中間工程分離操作と同様の中間工程分離操作で分離することができるヘテロ原子含有不純物を除去するために水素化処理工程を行なうことができる。

上述の記載から明らかなように、脱ロウ操作の目的は液体油を低温にした場合に液体油から沈澱する傾向にある装入原料のロウ質成分を除去することにある。これらのロウ質成分は通常高融点の直鎖パラフィン類及び僅かに枝分れしたパラフィン類、特にモノメチルパラフィン類として特徴付けることができる。通常、直鎖パラフィン類は液体油が十分に低い流動点をもつように除去しなければならないが、僅かに枝分れした鎖をもつ物質は生成物がロウ質成分の比較的ゆっくりした成長により曇らないように除去することが必要である。低流動点が特に望ましい場合には、 n -パラフィン類の優先的な除去が通常流動点を約 -18°C (-28°F) 低下するためにモノメチルパラフィン類のような高融点の枝分れした鎖をもつパラフィン類の若干の除去を必要とすることがある。しかし、この枝分れ鎖除去のために、比較的高い苛酷度条件は潤滑油収率の低下を招くばかりでなく、更に高粘度指数に寄与するイソパラフィン質成分をイソパラフィンより直鎖性であるロウ質成分と共に除去するという相殺因子のために、比較的高苛酷度条件下で脱ロウを行なうことは通常望ましくないものである。すなわち、望ましい流動点規格及び曇点規格を得るために充分なロウ質パラフィン類の除去と生成物の粘度指数(VI)を良好にする枝分れしたイソパラフィン類の数を充分に保持する必要性の間の釣合いを探索しなければならない。勿論、高VI値をもつ潤滑基油を製造することが望ましい。これはVI改善剤(VI改善剤は高価であるばかりでなく、使用中に品質が低下し、その結果潤滑剤の特性を低下する)の必要性を低減するためである。それ故、脱ロウ操作の目的はできるだけ高収率で特性の許容でき

る釣合いをもつ潤滑油ストックを製造しなければならないことにある。

我々は低流動点及び高粘度指数により特徴付けられる潤滑基油の製造方法を案出した。本発明方法は軽質クラッキング済み生成物及び固定ロウまたは半個体ロウのような所望でない物質の製造量を最小限にしながら良好な収率で上述の潤滑油ストックを製造することができる。

従って、本発明は第1工程として、ロウ質パラフィン成分含有潤滑基油とシリカ/アルミナ比少なくとも $10/1$ を有し且つ少なくとも 6Å の最小寸法の気孔をもつ少なくとも1種のゼオライト及び周期律表第VIA族または第VIII族の少なくとも1種の金属を含む水素化/脱水素化成分を含有してなる異性化脱ロウ触媒を水素の存在下、 $250\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度、 $4000\sim 25000\text{kPa}$ の圧力及び $0.1\sim 10$ /時間の空間速度で接触させて、ロウ質成分を部分的に除去して目標流動点より少なくとも 12°C 以上高い流動点をもつ中間生成物を製造し、ついで第2工程として、溶媒脱ロウにより、またはZSM-22、ZSM-23、ZSM-35もしくはTAMオフレタイトを含有してなる形状選択性脱ロウ触媒を用いて、水素の存在下、 $250\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度、 $4000\sim 25000\text{kPa}$ の圧力及び $0.1\sim 10$ /時間の空間速度で、前記中間生成物を選択的に脱ロウすることにより、イソパラフィン成分より直鎖ロウ質パラフィン質成分を優先的に除去し、目標流動点をもつ潤滑油ストック生成物を製造することを特徴とする目標流動点及び高粘度指数をもつ潤滑油ストックの製造方法を提供するにある。

第1工程中に生ずる脱ロウの程度は装入原料の流動点を目標流動点より 11°C (20°F) より高い流動点へ低下する苛酷度で操作することによって制御することができる。第1工程の脱ロウ量を最小限にするのが一般的であり、その結果、装入原料の流動点は少なくとも約 11°C (20°F) だけ低下することができる。

本発明方法は上述のように高シリカ質大気孔ゼオライト、好適にはゼオライトベータを使用する初期接触脱ロウ工程でロウ質成分を部分的な除去を行なうことによって操作される。この接触脱ロウ操作は装入原料の最も高いロウ質成分の除去量を最大とするが、生成物の望ましい高粘度指数に寄与し且つ低流動点の妨げとならない成分の除去をできるだけ少なくする条件下で行なうことができる。従って、第1脱ロウ操作の目的は直鎖 n -パラフィンを除去するが、枝分れした鎖をもつイソパラフィンの除去を最小限にすることにある。しかし、装入原料は同じ沸点範囲の多数の異性パラフィン類すなわち直鎖パラフィン類、僅かに枝分れした鎖(短い側鎖)をもつパラフィン及び高度に枝分れしているパラフィンを含有するために、完全に選択的な方法で直鎖パラフィンの除去を行なうことができない。このため、余り高度に枝分れしていないイソパラフィン類の若干は n -パラフィ

ン類と共に除去されることがあり、反対にn-パラフィン類の若干はn-パラフィン類を除去する次工程の選択的脱ロウ工程まで装入原料中に残存することがある。しかし、大気孔高シリカ質ゼオライトは最初にイソパラフィン類よりn-パラフィン類を優先的に除去するために、装入原料中のイソパラフィン類の含量は初め増加する。これには2つの理由を記載することができる：第1に、n-パラフィン類が装入原料から選択的に除去されるために、残存するイソパラフィン類の濃度がそれに対応して増加する。第2に、上述の触媒類がイソパラフィン類への異性化を含む操作によりn-パラフィン類を除去するために、イソパラフィン類の濃度は絶対基準により増加する。

第1図は代表的な油の全パラフィン含量（n-パラフィン含量及びイソパラフィン含量）を接触時間（1/LHSV）に対してプロットした異性化脱ロウ苛酷度の影響を示すグラフであり、パラフィン質成分の濃度の相対変化が観察できる。最初に、触媒はn-パラフィン類をイソパラフィン類へ異性化し、その結果、絶対基準及び相対基準の両方においてn-パラフィン類含量が低下し、イソパラフィン含量が増加する。より長い接触時間（増加した苛酷度）で、触媒はイソパラフィン類並びにn-パラフィンを転化し、僅かに異なる速度で両者を減少する。第2図は接触脱ロウ工程からの全液体生成物の流動点が油/触媒接触時間の増加に伴ってどのように減少するかを示すグラフであり、異性化またはクラッキングによりn-パラフィン類が徐々に除去されることを示すものである。

生成物の最高VIを達成するために、第1脱ロウ工程の条件を選択して生成物中のイソパラフィン類の濃度を最高にする；しかし、これではこの接触脱ロウ操作が目標流動点を達成することができず、そのためにイソパラフィン類の濃度を上述の最高濃度以下に低減することが必要となることもあるが、この低減は生成物のVIを若干損失することになる場合もある。最適条件下で第1脱ロウ工程を操作し、その結果として接触脱ロウ済み流出流のイソパラフィン含量を最大とし、ロウ質パラフィン類の残部を次の選択的脱ロウ工程で除去することによってVIを最大にすることができるが、これは生成物規格、装入原料の性質、第2脱ロウ工程の脱ロウ能力、許容できるロウ質副産物の量及び第1接触脱ロウ工程の条件を最適化することができる程度に依存する。しかし、いずれにせよ、本発明の2工程操作は高VI、低流動点、低曇点及び他の特性をもつ改善された潤滑剤を製造するための潜在的な能力を提供する。

装入原料

本発明方法に使用する装入原料は通常適当な特徴をもつ原油から調整された潤滑油区分として特徴付けられる。原油から潤滑油ストックを直接製造する場合には、原油は常圧蒸留塔または減圧蒸留塔中での蒸留のような種々

の慣用の操作を施し、必要な沸点の区分を得、次に適当な溶媒を使用して潤滑油ストックから芳香族類を除去することができる。ニュートラル潤滑油区分の場合には、芳香族類の除去はユーデックス、スルフォランまたはこの目的のための他の慣用のタイプの溶媒のような溶媒を使用する溶媒抽出により通常処理される。潤滑油ストックが残さ潤滑油ストックすなわちブライトストックの場合には、アスファルテン類及び若干の芳香族類の除去は通常脱れき操作例えば慣用のプロバン脱れき（PDA）工程で行なうことができる。脱れき後、溶媒抽出を使用して残さ芳香族類濃度を許容レベルに低減する。これらの操作後、潤滑油ストックは潤滑油ストックとして使用するために充分低い芳香族成分含量をもつ；勿論、芳香族成分は粘度を増加する傾向にあり且つ粘度指数に非常に悪い影響をもつために潤滑剤には望ましくない。この時点で、潤滑油ストックは通常留出油範囲以上すなわち約345°C（約650°F）以上の沸点をもつが、使用することができる潤滑油ストックは通常留出油の沸点範囲で特徴付けるのではなく粘度で特徴付けられる。これは粘度が潤滑剤のより重要な特徴であるためである。通常、潤滑基油が留出油を主体とするストックすなわちニュートラルストックの場合には、該潤滑基油は40°C（99°F）で100~750 SUS（20~160センチストークス）の範囲の粘度をもち、ブライトストックの場合には、粘度は通常99°C（210°F）で1000~3000 SUS（210~約610センチストークス）の範囲である。軽質ニュートラルストックは例えば40°Cで約100 SUS（20センチストークス）の粘度をもつ100秒ニュートラルとして40°Cでのこれらのセーボルトユニバーサル粘度で特徴付けられ、300秒ニュートラルは40°Cで300 SUS（20センチストークス）の粘度をもち、重質ニュートラルは約750 SUS（160センチストークス）までの粘度を通常もつ。しかし、これらの特定の粘度及び粘度範囲は臨界的なものではなく、潤滑剤を装填する所定の用途に依存する。上述の潤滑油ストックは本発明方法を適用することができる潤滑油ストックのタイプの例として本明細書に記載した。

留出油（ニュートラル）を主体とするストック類はナフテン類及び芳香族類をも含有するが、通常性質がパラフィン質であるものとして通常特徴付けられることができ、該ストック類のパラフィン質特性のために、該ストック類は通常非常に低い粘度及び高い粘度指数のストックである。ブライトストックのような残さストック類はより芳香族性であり、このために通常より高い粘度及びより低い粘度指数をもつ。通常、上述のストックの芳香族含量は10~70重量%、通常15~60重量%の範囲であり、残さストック類は通常20~70重量%、より普通には30~60重量%の比較的高い芳香族含量をもち、留出油ストックは例えば10~30重量%のよう

な比較的低い芳香族含量をもつ。しかし、以下に記載するように、非常に多量のパラフィン含量を有する高パラフィン質装入原料を使用すれば、本発明方法に顕著な利点が得られる。約565℃(約1050°F)以下の最終沸点をもつ軽油沸点範囲[315℃+(600°F+)]の区分は通常本発明方法により処理して高品質潤滑油を製造することができるために好都合な装入原料である。

上述のような原油から直接製造された潤滑油ストックに加えて、本発明の脱ロウ操作は適当な特徴をもつ他の石油精製流を使用し、それらを精製し、非常に良好な特性をもつ潤滑剤を製造することができる。特に、留出油及び他の潤滑油区分を溶媒脱ロウすることによって得られる、通常粗ロウ分と呼ばれるような高パラフィン質精製流から潤滑剤を製造することができる。これらの精製流は高パラフィン質特性をもち、通常少なくとも50重量%、より普通には少なくとも70重量%のパラフィン含量をもち、パラフィンに吸収された油の残余は芳香族類とナフテン類の間に分布する。これらのロウ質高パラフィン質ストックは高粘度成分である芳香族類及びナフテン類が比較的低含量であるために、通常ニュートラルストックまたは残さストック類より非常に低い粘度をもつ。しかし、ロウ質パラフィン類が高含量であることは潤滑剤として許容できない融点及び流動点であることを示す融点及び流動点を該高パラフィン質ストックへ付与する。本発明に使用する高シリカ質大気孔ゼオライト脱ロウ触媒が直鎖パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類を余りロウ質でないイソパラフィン類へ異性化することができないために、該脱ロウ触媒は上述の高パラフィン質流を非常に良好なV Iをもつ潤滑剤へ処理することができる。若干ではあるが、代表的な粗ロウ分の組成を以下の第1表に記載する。

第 1 表
粗ロウ分組成—アラブ軽質原油

	A	B	C	D
パラフィン類、重量%	94.2	81.8	70.5	51.4
モノナフテン類、重量%	2.6	11.0	6.3	16.5
ポリナフテン類、重量%	2.2	3.2	7.9	9.9
芳香族類、重量%	1.0	4.0	15.3	22.2

上述のように、第1工程脱ロウ触媒に使用するゼオライトは通常脱ロウ中にある程度の水素化クラッキングを行なうことができる。これは潤滑剤沸点範囲外で沸騰する生成物への転化による収率の損失を招くが、非常に高い芳香族含量をもつ装入原料が許容できることを意味するものである。すなわち、高レベルのパラフィン類並びに芳香族類を含有する原油から誘導された区分を使用することができる。しかし、過度に高い芳香族含量は芳香族類を初期脱ロウ工程で除去する場合、または除去しない場合でも低い収率を付与したり、高粘度及び低V Iをも

つ潤滑剤生成物となることがあるために回避すべきである。本発明方法により処理を行ない、高品質、高V Iの潤滑油を形成することができる代表的な高パラフィン質区分は以下の第2表に記載する特性をもつ345~540℃(650~1000°F)のミナス軽油(Minas gas oil)である。

第2表

ミナス軽油

公称沸点範囲、℃(°F) 345~540(650~1000)

10	API比重	33.0
	密度、g/cc	0.860
	水素、重量%	13.6
	硫黄、重量%	0.07
	窒素、重量ppm	320
	塩基性窒素、重量ppm	160
	CCR	0.04
	組成、重量%	
	パラフィン類	60
	ナフテン類	23
20	芳香族類	17
	臭素価	0.8
	動粘度(KV), 100°C, cSt	4.18
	流動点、℃(°F)	46(115)
	95%TBP、℃(°F)	510(950)

このような高パラフィン質装入原料は通常少なくとも40℃の流動点をもつ；粗ロウ分のようなロウ質装入原料類は環境条件下で通常個体である。

本発明方法の装入原料として使用することができる他の高沸点区分は例えばけつ岩油から誘導された合成潤滑剤区分または天然ガス、石炭または他の炭素給源から合成された潤滑剤区分を包含する。特に有用な装入原料はフィッシャー—トロブッシュ合成から得られる高沸点区分である。これはこの高沸点区分が本発明方法により高度なイソパラフィン成分へ転化することができるロウ質パラフィン類を高割合で含有するためである。

従って、本発明方法への装入原料は通常潤滑油の品質を望ましいものとするためのパラフィン類並びに通常少量のシクロパラフィン類(ナフテン類)及び芳香族類を含有するものとして記載することができる。次に、パラフィン類は直鎖n-パラフィン類及び枝分れした鎖をもつイソパラフィン類として特徴付けることができる。潤滑基油のロウ質性質へ最も大きく寄与するのは直鎖n-パラフィン類及び枝分れした鎖をもつパラフィン類であり、本発明の目的はこれらのロウ質成分を除去することにより、その結果、最終脱ロウ済み生成物は許容できる流動点及び曇点、一夜曇点等の他の特徴をもつ。しかし、より高度に枝分れした鎖をもつイソパラフィン類は良好な粘度指数特性を付与するために、本発明の目的は所望の流動点及び他の特性を達成すると共にイソパラフィン類をできるだけそのまま残すことにある。イソパラ

40
50

11

フィン類の相対割合に依存して、脱ロウ前の潤滑基油の流動点は広範囲にわたり変化し、種々の望ましい生成物の流動点は潤滑剤を充填する用途により変化するから、脱ロウの程度も必然的に変化する。更に、特定の潤滑油生成物は特定の最小V I値を必要とすることがあり、この因子の考慮は脱ロウを行なう程度、特に接触脱ロウ工程中での脱ロウ程度は過度に苛酷な条件下で接触脱ロウを操作すると高V Iに寄与するイソパラフィン質成分は除去されることがあり、結果として、生成物V Iに悪影響を及ぼすからである。

第1工程脱ロウ前に、装入原料を水素化処理してヘテロ原子含有不純物を除去し且つ存在する芳香族類の少なくとも若干を水素化してナフテン類を形成することが好適である。水素化処理中に形成される無機窒素及び硫黄を慣用の分離操作により除去し、次に接触脱ロウを行なうことができる。慣用の水素化処理触媒及び慣用の水素化触媒条件を使用することが適当である。触媒はシリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナのような通常大気孔であり且つ無定形である低酸性度の無機酸化物支持体上にニッケル、タングステン、コバルト、ニッケル-タングステン、ニッケル-モリブデンまたはコバルト-モリブデンのような卑金属水素化成分を担持してなるものである。代表的な水素化条件は穏やかな温度及び圧力例えば290~425°C(約550~800°F)、通常345~400°C(約650~750°F)の温度、20,000kPa(約3000psig)までの水素圧、通常約4250~14,000kPa(約600~2000psig)の水素圧、約0.3~2.0LHSV、通常1LHSVの空間速度並びに約600~1000nl/g[約107~5617標準立方フィート/バレル(SCF/B)]、通常約700nl/g(約3930SCF/B)の水素循環速度を使用する。水素化処理工程の苛酷度は装入原料の特徴により選択すべきである；苛酷度を選択する目的は芳香族を除去し且つナフテン類を形成して潤滑油品質の初期改善を行うために、芳香族を飽和してナフテン類を形成することによって残さ芳香族含量を低減し且つ特に硫黄のようなヘテロ原子含有不純物を除去して最終潤滑油生成物の色調及び酸化安定性を改善することにある。それ故、ブライトストックのような残さ潤滑油ストックは比較的高芳香族及び硫黄含量であるために、水素化処理の苛酷度は通常高くなる；また、窒素含量が比較的高いフッシャートロブッシュ区分のような合成潤滑油ストックは汚染物類を除去するために比較的苛酷な水素化処理を必要とする。

第1工程脱ロウ

本発明の第1工程において、潤滑基油は大気孔高シリカ質ゼオライト触媒上での異性化により接触脱ロウされる。異性化は化学量論的平衡のための水素を必要としないが、水素の存在は異性化メカニズムの特定の工程を促進し、また、触媒活性を維持するために望ましい。ま

12

た、異性化工程は水素化/脱水素化を必要とするために、触媒はゼオライトに加えて水素化/脱水素化成分を含有する。水素化/脱水素化成分(便宜上、水素化成分と記載する)は通常周期表第1B族、第IVA族、第VA族、第VIA族、第VIIA族または第VIIIA族、好適には周期表第VIA族または第VIIIA族の1種または2種以上の金属であり、コバルト、ニッケル、バナジウム、タングステン、チタンまたはモリブデンのような卑金属または白金、レニウム、パラジウムまたは金のような貴金属であることができる。コバルト-ニッケル、コバルト-モリブデン、ニッケル-タングステン、コバルト-ニッケル-タングステンまたはコバルト-ニッケル-チタンのような卑金属の組み合わせを使用するとしばしば利点を得られ、また、白金-パラジウムのような貴金属の組み合わせも使用することができ、同様に、白金-ニッケルのような卑金属と貴金属の組み合わせも使用できる。これらの金属成分は金属類の塩またはカチオンタイプ、アニオンタイプまたは中性タイプであることができる可溶性錯化合物の溶液類を使用する含浸のような慣用の方法により触媒へ複合することができる。水素化成分の量は通常触媒の0.01~10重量%であり、高活性化貴金属は比較的低濃度、通常0.1~1重量%で使用されるが、卑金属は通常比較的高濃度例えば1~10重量%で存在する。

水素化成分に加えて、大気孔高シリカ質ゼオライトが触媒の酸成分として存在する。初期脱ロウ工程の触媒に使用することができる大気孔ゼオライトは少なくとも6Åの最小寸法をもつ気孔を所持する多孔質格子構造により特徴付けられる。更に、ゼオライトは構造シリカ/アルミナ比10/1またはそれ以上、好適にはかなり高い構造シリカ/アルミナモル比例えば20/1、30/1、50/1、100/1、200/1、500/1またはそれ以上をもつ。また、このタイプのゼオライトは制御指数及び炭化水素収着能力により特徴付けることができる。

ゼオライトは結晶内自由空間への進入及び結晶内自由空間からの排出を制御することができる結晶構造をもつ。結晶構造自体により行なうことができるこの制御はゼオライトの内部構造に進入するか、または進入しない物質の分子構造及びゼオライト自体の構造に依存する。種々の寸法の分子について、ゼオライトがその内部構造へのこの制御を提供する程度の慣用の尺度はゼオライトの制御指数により提供される；高度に制限された内部構造への進入及び内部構造からの排出を提供するゼオライトは高い値の制御指数をもち、この種のゼオライトは通常小寸法の気孔をもつ。反対に、内部ゼオライト構造への比較的自由な進入を提供するゼオライトは低い値の制御指数をもち、制御指数を測定する方法はジャーナル・オブ・カタリシス(J.Catalysis)第67巻(1981年)の第218~222頁及び米国特許第4,016,218号明細書

に詳細に記載されており、これらの文献には測定方法の詳細及び若干ではあるが、代表的なゼオライトについての制御指数の例が記載されている。制御指数はゼオライトの結晶構造に関するものであるが、それにもかかわらずクラッキング反応すなわちゼオライトの酸部位及び官能価の所有に依存する反応に関与するゼオライトの能力を利用する試験により測定されるものであるために、試験に使用するゼオライトの試料は制御指数を測定するゼオライト構造の代表例でなければならず、また、試験のために必要な酸官能を所持しなければならない。勿論、酸官能は塩基交換、スチーミングまたはシリカ／アルミナ比の制御を含む操作により変化させることができる。第1脱ロウ工程に使用するゼオライトは上述の最小気孔寸法限定と共に2.0までの範囲をの制御指数をもたねばならないが、通常制御指数は0.5～2.0の範囲内である。ゼオライトがより小さい気孔をもつ場合には、異性化選択性が低下してくるために、上述の限定に適合*

炭化水素収着能力(%)

$$= \frac{\text{収着した炭化水素の重量}}{\text{ゼオライトの重量}} \times 100$$

収着試験は50℃でゼオライト上に流すキャリアガスとしてヘリウムを用いるTGA中で好都合に行なわれる。関心のある炭化水素、例えばn-ヘキサンを炭化水素圧力を20mmHgに調節したガス流に導入し、ゼオライト重量の増加として測定した炭化水素の吸収量を記録する。次に、収着能力を割合として計算する。

選択されたゼオライトが直接合成により所望の高シリカ質形態で製造することができる場合には、これはしばしば高シリカ質ゼオライトを得るための最も好都合な方法である。ゼオライトベータは例えばゼオライトベータ、その調製方法及び特性を詳細に記載してある米国特許第3,308,069号明細書及び米国再発行特許第28,341号明細書に記載されたようにシリカ／アルミナ比200/1までをもつ形態で直接合成できることが知られている。他方、ゼオライトYは約5/1までのシリカ／アルミナ比をもつ形態だけを合成することができ、より高いシリカ／アルミナ比を達成するために、構造的アルミニウムを除去するための種々の技法を施すことができ、それによってより高シリカ質のゼオライトを得ることができる。このことはモルデナイトについても同じで天然産または直接合成形のモルデナイトはシリカ／アルミナ比約10/1をもつ。ゼオライトZSM-20は米国特許第3,972,983号及び同第4,021,331号明細書に記載されているようにシリカ／アルミナ比7/1またはそれ以上、通常7/1～10/1の範囲内をもつ形態で直接合成することができる。上述の特許明細書にはZSM-20、その調製方法及び特性が詳細に記載されている。また、ゼオライトZSM-20はシリカ／アルミナ比を増加させるた

*した大気孔物質が好適である。操作に使用することができるゼオライトはゼオライトY、ゼオライトベータ、モルデナイト、ゼオライトZSM-12、ZSM-20及びZSM-50を包含する。ゼオライトZSM-12は米国特許第3,832,449号明細書に、ZSM-20は米国特許第3,972,983号明細書に、ZSM-50は米国特許出願S.N.343,631号明細書に、ZSM-12の高シリカ質形態は欧州特許出願第0013630号明細書に記載されている。これらの特許明細書には上述のゼオライト類及びそれらの調製方法の詳細が記載されている。

触媒に使用することができるゼオライト類を特徴付ける他の特性はそれらの炭化水素収着能力である。触媒に使用するゼオライトは50℃で5重量%以上、好適には6重量%以上のn-ヘキサンの炭化水素収着能力をもつ。炭化水素収着能力は50℃でヘリウムのような不活性キャリア中の2666Paの炭化水素圧力での収着を測定することによって決定される：

めに種々の方法で処理することができる。

合成したままの形態のゼオライトのシリカ／アルミナ比の制御は問題となるゼオライトに適するように、反応条件を適当に選択することによって行なうことができる。しかし、ゼオライトが所望の高シリカ／アルミナ比で直接容易に合成できない場合には、種々の脱アルミニウム技法を使用して多くのゼオライトのシリカ／アルミナ比を所望のレベルへ増加することができる。この種の例示技法は1982年5月18日に提出した米国特許出願S.N.379,423号明細書及びその対応特許である欧州特許第94,826号明細書に開示されており、これらの特許明細書には脱アルミニウム技法が詳細に記載されている。

第1工程に使用する脱ロウ触媒に好適なゼオライトはゼオライトベータである。ゼオライトベータは米国特許第3,308,069号及び米国再発行特許第28,341号明細書に記載された既知のゼオライトであり、上述の特許明細書にはゼオライトベータ、その調製方法及び特性が詳細に記載されている。本発明に使用することが好適である形態のゼオライトベータはシリカ／アルミナ比少なくとも30/1をもつ高シリカ形態であり、少なくともシリカ／アルミナ比50/1またはそれ以上、例えばシリカ／アルミナ比100/1、250/1、500/1はゼオライトベータの高シリカ形態が高シリカ形態でないゼオライトベータよりクラッキング活性が低く、その結果、装入原料の多量の転化を行なうため潤滑油成分に望ましい沸点範囲外のクラッキング済み生成物を形成する傾向にあるクラッキング反応を抑制して所望の異性化反応が有利に促進される。本発明方法に使用することが適当である

触媒は米国特許第4,419,220号及び同第4,518,485号明細書に開示されている。これらの特許明細書には上述のゼオライトを主体とする触媒がより詳細に記載されている。これら2つの特許明細書に記載されているように、本明細書に記載されているシリカ/アルミナ比は構造比すなわち骨格構造比であり、また、どのようなタイプのゼオライトであっても、ゼオライトはシリカ、アルミナのような金属酸化物またはシリカ/アルミナのような母剤と複合することができる。

第1脱ロウ工程に使用する大気孔高シリカ質ゼオライトは装入原料中の長鎖ロウ質パラフィン類を異性化して余りロウ質特性でなく且つ顕著に高い粘度指数を所持するイソパラフィン類を形成するために作用する。同時に、該ゼオライトはクラッキングまたは水素化クラッキングをある程度促進し、その結果、潤滑油範囲外の生成物への若干の転化が起こるであろう。しかし、装入原料中に多量の芳香族類が存在する場合には、芳香族類が水素化クラッキングにより除去される傾向にあり、その結果として生成物の粘度及び粘度指数を改善することがあるために、クラッキングまたは水素化クラッキングは全たく望ましくないということではない。通常、クラッキングは高苛酷度（高温、長接触時間）及び高酸性度のゼオライト類を用いる場合に異性化より促進される。クラッキング反応または異性化反応を促進する程度は多数の因子、特にゼオライトの性質、ゼオライトの酸性度、反応の苛酷度（温度及び接触時間）及び勿論装入原料の組成に依存する。低酸性度である高シリカ/アルミナ比のゼオライト類は通常異性化を促進し、それ故、恐らく高芳香族質装入原料を処理する場合以外は通常好適である。また、クラッキングに対する異性化の程度を制御するために、ゼオライトの酸性度はアルカリ金属カチオン、特にナトリウムを用いるイオン交換により制御することができる。また、クラッキングを越えて促進される異性化の程度は全転化率すなわち苛酷度に依存する転化率自身の因子に依存する。通常、約80体積%以上の高転化率で、異性化はクラッキングを犠牲にして非常に急速に減少することがある；それ故、通常、全ての競合反応による合計転化率は約80体積%以下、通常約70体積%以下に維持すべきである。

上述のゼオライト類についてのクラッキング反応と異性化反応の間の関係は米国特許出願S.N. 379,423号及びその対応する特許出願である欧州特許94,326号明細書に詳細に記載されている。

上述のように、ゼオライトベータのクラッキングを越える異性化についての高選択性のためにゼオライトベータは好適なゼオライトであるが、若干の場合には、より低い選択性をもつゼオライトを使用することが望ましい場合もある。ブライストックのような多環式芳香族類を多量に含有する装入原料を用いる場合、ゼオライトYのようなより広い開口気孔をもつゼオライトが好適であ

る。これはゼオライトYがこれらの芳香族類を受け入れることができ且つ特徴的な炭化水素反応により該芳香族類の除去を促進することができるためである。これとは異なりゼオライトベータはより高い形状選択性をもち、ゼオライトベータの内部気孔構造に高高度の芳香族類を幾分進入させにくい、ゼオライトベータは装入原料中に存在することができる高度に枝分れした鎖をもつ物質、脂環式化合物及び芳香族類に優先して直鎖パラフィン類及び僅かに枝僅れした鎖をもつパラフィン類に作用する顕著な選択性を異性化反応において呈する。ゼオライトベータは比較的直鎖状の物質をより高度に枝分れした鎖をもつ物質へ異性化するのには、非常に有効であり、その結果として、比較的直鎖状の物質の除去による脱ロウに有効であるばかりなく、高度に枝分れしたイソパラフィン類の生成により粘度指数を改善することができる。しかし、ゼオライトの選択は上述の因子だけではなく他の因子により複雑になることがある。ゼオライトYのようなより大気孔であるゼオライトは水素化クラッキングにより芳香族類を除去して低粘度の生成物を生成するためにより有効であるが、これらの類似するゼオライト類は芳香族類への作用が優先的であるために生成物中にロウ質パラフィン類を濃縮する傾向にある；このために、これらのゼオライト類は生成物の流動点を上昇する傾向にあり、このような場合には、ゼオライトベータを使用することが好ましく、ゼオライトベータは芳香族類のみを残存する傾向にある（それによって生成物の粘度を上昇させる）が、パラフィン類に作用し、その結果、生成物の流動点を顕著に低下する。すなわち、装入原料の性質及び生成物の特性に依存して、どれか1つのゼオライトが好適である。個々のゼオライトの望ましい特徴を利用するためにゼオライト類の組み合わせ、例えばゼオライトYとゼオライトベータの組み合わせを使用することができ、ゼオライトの個々の特徴を必要とする程度に応じて上述のゼオライトの比を選択することができる。また、金属水素化/脱水素化成分の選択は反応の相対的な釣合に関連をもつ。高活性貴金属、特に白金は非常に容易に水素化/脱水素化反応を促進し、それ故、クラッキング反応を犠牲にしてパラフィン類をオレフィン質中間体へ脱水素化し、次に異性化生成物類へ水素化することからなるメカニズムによるパラフィン異性化を促進する傾向にある。これとは異なり、余り活性でない卑金属は水素化クラッキングを促進する傾向にあり、それ故、例えばブライストックのような芳香族質装入原料類を用いて所望の特性の生成物を製造するためにクラッキング反応が必要であることが知られている場合には、卑金属を推奨することができる。ニッケルータングステン、コバルト-モリブデンまたはニッケルータングステン-モリブデンのような卑金属の組み合わせは上述のような場合に特に有用である。

第1工程脱ロウ条件

第1工程の接触脱口は長鎖口質パラフィン質成分の
 所望の除去をイソパラフィン類への異性化、さもければ
 クラッキングにより促進する条件下で行なわれる。同時
 に、種々の程度の他の所望の反応及び所望でない反応が
 選択する条件に依存して生ずる。例えば、著しい芳香族
 特性をもつ装入原料を用いる場合には、芳香族類の水素
 化クラッキング及び水素化クラッキングに付随する多かれ
 少なかれ必然的に生ずるパラフィクラッキングにより生
 ずる収率の損失を伴う場合でさえ水素化クラッキングを
 促進して芳香族類を除去することが望ましい。すなわち、
 選択される反応条件は多数の因子及びそれら因子の相
 互作用の種類に依存する。主要な因子は装入原料の性
 質及び生成物に所望される特性である。上述の因子に
 依存して、触媒及び他の反応条件を選択することができ
 る。触媒の選択及び反応条件の影響は通常上述の通り
 であり、すなわち、より高い酸性度のゼオライト及びよ
 り高い苛酷度は異性より水素化クラッキング反応を促
 進する傾向にあり、また、全転化率及び水素化/脱水素
 化成分の選択はそれらの要素として働く。これらの因子
 は結果に影響を及ぼす種々の方法で相互に作用するため
 に、利用できる変数の選択からどのようなタイプの結果
 を得ることができかという広義の指標のみを本明細書に
 記載することが可能である。

通常、条件は加温及び加圧条件として記載することが
 できる。温度は通常250~500℃(約480~930
 °F)、好適には400~450°(約750~850
 °F)であるが、200℃程度のような低温を高パラ
 フィン質装入原料類については使用できる。低温の使用
 はクラッキング反応より所望の異性化反応を促進する傾
 向にあるために低温が一般に好適である。しかし、若
 干必然的に生ずるクラッキングの程度は苛酷度に依存
 するから、異性化の適当な速度を達成し且つクラッキ
 ングを最小限にするために反応温度と平均滞留時間の
 間の平衡を確立することを想起すべきである。圧力は
 高圧例えば25000kPa(3600psig)まで、より普通
 には4000~10000kPa(565~1435psig)の範囲
 であることができる。空間速度(LHSV)は通常0.
 1~10時間⁻¹、より普通には0.2~0.5時間⁻¹
 である。水素/装入原料比は通常50~1000nl/l
 (約280~5617SCF/B)、好適には200~
 400nl/l(約1125~2250SCF/B)である。
 正味水素消費量は反応経路に依存し、水素化クラ
 ッキングが増加すれば水素消費量は増加し、異性化
 (水素が平衡である)が優勢である場合には水素消費
 量は減少する。パラフィン質ニュートラル(留出油)
 及び粗口ウのような比較的高芳香族含量が少ない装
 入原料を用いる場合には、正味水素消費量は通常約
 40nl/l(約224SCF/B)以下であり、しばしば通常
 35nl/l(約197SCF/B)以下である;芳香族類を
 より多量に含有する装入原料、特にブライトストック

な残さ潤滑油ストックを用いる場合、より多量の正
 味水素消費量を予想しなければならず、通常50~
 100nl/l(約280~560SCF/B)、例えば55~
 80nl/l(約310~450SCF/B)の範囲であ
 る。操作の構成は米国特許第4,419,220号及び同
 第4,518,485号明細書に記載されるような操作で
 あり、下降流式トリックル床操作が好適である。

粗口ウのような低芳香族含量の高パラフィン質装
 入原料を用いる場合、水素化クラッキングより異性
 化を最大にすることが望ましく、それ故、比較的
 低い温度例えば250~400℃(約480~750℃)
 並びに比較的低い苛酷度例えば約1~5時間⁻¹
 の空間速度(LHSV)及び比較的低い酸性度の
 触媒が好適である。また、ゼオライトベータは
 口質パラフィン類のイソパラフィン類への異性化
 に高選択性をもつために好適なゼオライトである
 が、ゼオライトYのような他のゼオライトも芳香
 族類を侵食する特徴的な選択性(それによって
 パラフィン類の濃縮が行なわれる)が実質上全
 てパラフィン質である装入原料には重要でない
 ために許容することができる。貴金属成分特に
 白金は同様の理由から好適である。他方、ブ
 ライトストックのような比較的高芳香族含量
 をもつ装入原料を用い、特に低粘度の潤滑油
 (低芳香族含量を暗示するものである)を製造
 することが望ましい場合には、条件はより多く
 の水素化クラッキングが行なわれるように選
 択することができる:より高い温度例えば
 350~450℃(約650~850°F)、より低
 い空間速度例えば0.1~1時間⁻¹及び比較
 的大きい気孔寸法のより酸性度の高い触
 媒、例えばニッケル-タングステンまたはコ
 バルト-モリブデンのような卑金属水素化/
 脱水素化成分を含有してなるゼオライトYが
 好適である。両方の場合において、必要と
 する転化の程度を得るために約315℃(約
 600°F)以上の温度が好適である。

上述のように、転化率は通常装入原料及び触
 媒中のゼオライトの性質により選択することが
 できる。例えば、ブライトストックのよう
 な比較的高芳香族含量の装入原料及び芳
 香族類に優先的に作用するゼオライトYの
 ような比較的大きい気孔の触媒を用いる
 場合、所定の流動点の低下例えば5.5℃
 (10°F)低い流動点の低下を達成するた
 めにはゼオライトYがパラフィン類の除去
 を開始する転化率で単に到達するために、
 転化率は例えば口質パラフィン類に優先
 的に作用するゼオライトベータの場合より
 高くしなければならない。反対に、流動
 点の低下は問題とならず、粘度の低下が
 問題となる場合には、ゼオライトベータが
 パラフィン類へ作用した後に、装入原料
 中の芳香族類の除去を開始する転化率に
 ゼオライトベータを到達させるために、ゼ
 オライトベータを主体とする触媒はゼオ
 ライトYを主体とする触媒より高い転化
 率で操作しなければならないであろう。
 芳香族類の除去が問題とならない高
 パラフィン質の装入原料を用い

る場合、ゼオライトYを主体とする触媒及び他の比較的大きい気孔をもつゼオライトを主体とする触媒を使用することができるが、それらの触媒の低異性化選択性は流動点を所定量低減するためには収率が低下することを意味する；それ故、潤滑油収率の効率はゼオライトベータを用いる場合より低くなる。それ故、潤滑油沸点範囲外すなわち通常345℃（約650°F）以下の温度で沸騰する生成物への転化の程度は装入原料の性質及び操作条件の苛酷度により変化させることができる。本工程で比較的確やかな条件下で脱ロウされ、その結果、水素化クラッキングではなく異性化が促進される高パラフィン質装入原料を用いる場合、潤滑油沸点範囲の低端部のn-パラフィン類が比較的低い沸点のイソパラフィン類へ異性化されるような異性化の結果として、ある程度の転化が生ずる；同時に、装入原料中に存在する特に芳香族類により同時に生ずるクラッキングタイプの反応は低沸点生成物への正味転化率を更に高いものにする。装入原料がブライトストックのような比較的芳香族質の装入原料である場合には、脱ロウ条件は更に苛酷であり、その結果、芳香族類を除去する水素化クラッキング反応が促進され、転化率は対応して高くなる。一般的な指針として、潤滑油沸点範囲外の生成物への正味転化率は装入原料の特徴、生成物について望ましい特性及び望ましい生成物収率に依存し、少なくとも10重量%、通常10～50重量%である。ほとんどの装入原料について、VI効率または収率効率すなわち収率に対する最高VIまたは最高収率についての最適転化率があることが見出され、ほとんどの場合において、大3図及び大4図に代表的な場合を説明するように、これは10～50重量%転化率、より普通には15～40重量%転化率の範囲内である。

脱ロウ操作の苛酷度の選択は上述のように生成物の高VIに寄与する所望の高度に枝分れした鎖をもつ成分を維持しながら完全に選択的に直鎖ロウ質成分及び僅かに枝分れした鎖をもつロウ質成分を除去することができないために本発明方法においては重要な要素である。このために、第1工程で行なわれる脱ロウの程度は限定され、その結果として、次の第2工程で除去されるロウ質成分の残存量が残る。最終生成物に最高VIを得るために、接触脱ロウ工程からの流出流のイソパラフィン含量を最高にする目的はこの目的についての最適条件が達成されるまで第1脱ロウ操作の苛酷度を調節することによって達成される。触媒と装入原料の間の接触時間が延長される場合には、触媒は所望のパラフィン異性化反応のみならず若干のクラッキングを行ない、その結果として、異性化反応により生成されるイソパラフィン類並びに装入原料中に最初から存在するイソパラフィン類は接触時間が長くなる場合には転化されてくる（第1図を参照されたい）。すなわち、一旦、触媒のタイプ及び温度を選択すれば、品質の最善の釣合を持つ生成物を製造する観点

から操作に最も重要な変数は接触活性に対する装入原料と触媒の接触時間である。更に、操作を継続すると触媒が老化するために、最適な接触時間は操作の継続時間の増加の関数としてそれ自体を変化させることが必要となる。一般的な指針として、代表的な条件下で、接触脱ロウ済み流出流のイソパラフィン含量を最大とするための接触時間（1/LHSV）は通常0.5時間以下である。しかし、低流動点が望ましい場合には、より長い接触時間、通常1時間までを使用することができ、流動点の顕著な低下が望ましい場合には、2時間までの接触時間を使用することができる。

本発明方法は個々の工程で達成される効果については最も良く特徴付けられるが、実際には分析操作を最小限にするために最適条件より幾分低い条件を使用することが考察される。一般的な指針として、接触脱ロウ済み流出流の流動点は少なくとも11℃（20°F）だけ低下するような脱ロウ量を第1脱ロウ工程中に生ずる脱ロウの最少量とすべきである。第1工程流出流の流動点が所望の生成物の目標流動点より11℃（20°F）以上高い流動点となるような脱ロウ量を第1脱ロウ工程の脱ロウの最大量とすべきである。異性化により部分的に脱ロウする上述の範囲は通常イソパラフィン製造量を最大とし、その結果、高VIをもつ低流動点の生成物を製造することが見出される。しかし、これらの数値は一般的な指針として与えたものであり、粗ロウ、パラフィン質ロウまたは石油のような非常に高い流動点をもつ装入原料を使用する場合、またはワセリンの目標流動点が非常に低い場合には、上述の概略値から離れることが必要となるか、または望ましいことがある。通常、環境温度で固体である粗ロウ以外の多くの装入原料は約25～90℃（約75～195°F）の流動点をもつ。生成物の流動点は通常-5～-55℃（約23～-67°F）の範囲であり、それ故、通常上述の制限範囲内で脱ロウ工程を行なうことができる。

第1工程脱ロウ工程からの流出流を精留して潤滑油沸点範囲外、通常345℃-（約650°F）の低沸点区分を分離し、次に中間生成物を第2工程すなわち選択的脱ロウ工程に送ることができる。溶媒脱ロウを使用する場合には、第2工程生成物の流動点の制御を容易にするために、第1工程で生成された低沸点生成物並びに無機窒素及び硫黄を除去することが好適である。

選択的脱ロウ

第1接触脱ロウ工程からの流出流はまだ高ロウ質直鎖n-パラフィン類並びに高融点非n-パラフィン類を含有する。これらは都合の悪い流動点の原因となり、また、流出流が生成物の目標流動点より高い流動点をもつために、これらのロウ質成分を除去することが必要である。生成物の高VIに寄与する望ましいイソパラフィン質成分を除去せずにn-パラフィン類及び高融点非n-パラフィン類の除去を行なうために、選択的脱ロウ工程を行

21

なう。この工程はn-パラフィン類並びに高ロウ質の僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類を除去するが、操作流中に高度に枝分れした鎖をもつイソパラフィン類を残す。この目的に慣用の溶媒脱ロウ操作が使用できる。これはn-パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類の除去に関して高選択性である接触脱ロウ方法と同様に溶媒脱ロウ操作がn-パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類を含むロウ質成分の除去に関して高選択性であるためである。

溶媒脱ロウ

2タイプの溶媒脱ロウ操作が工業において支配的になってきた。第1の溶媒脱ロウ操作は溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン(MEK)またはメチルイソブチルケトンのようなケトンを単独で、またはベンゼン、トルエンまたはナフサのような芳香族質溶媒との混合物で使用するケトン脱ロウ法である。この溶媒を油と混合し、次に、得られた混合物をスクレーブドサーフェス熱交換器を使用して冷却するか、または別法として、混合及び冷却をロウ質油が通過する冷却塔に沿った多数の地点で該油へ冷溶媒を注入することによって同時に行なう。スクレーブドサーフェス熱交換器油は付加的冷却に使用することができる。現在、使用されている他の主要なタイプの操作は標準温度及び標準圧力でガスであるプロパンのような低分子量揮発性炭化水素を溶媒として使用する自動冷媒(autorefrigerant)法である。自動冷媒法の溶媒を加圧下で液体としてロウ質油へ添加する。次に、溶媒を気化して混合物を冷却し、ロウ分の分離を行なう。ケトン法と比較してこの操作の欠点は所定の温度で、冷媒にロウ分が比較的高溶解度であり、ケトン脱ロウ法と同じ温度でケトン脱ロウ法により達成されるような多量のロウ分を除去できないことにある。それ故、脱ロウ済み油の流動点は所定の温度でケトン脱ロウ法のものより高く、これは所定のロウ含量または流動点を達成するために油をケトン脱ロウ法より実質上低温に冷却しなければならないことを意味する。また、ケトン並びにプロパンまたはプロピレンのような自動冷媒を使用する2重溶媒系が例えば米国特許第3,503,870号明細書に提唱されている。ケトンは自動冷媒のロウ分の溶解度を減少する非溶媒としての作用効果をもち、それによって冷媒系の欠点の1つを回避し、更に、自動冷媒により提供される気化冷却はスクレーブドサーフェス熱交換器の依存性を最低にし、それによって、ケトン脱ロウ装置の主要な欠点を回避するものである。しかし、装入原料の高ロウ質成分、特に直鎖n-パラフィン類及びよりロウ質である僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類の選択的除去に影響を及ぼすこれらの操作は接触脱ロウ済み生成物の流動点を生成物の目標流動点へ低減するために本発明方法に使用できる。

溶媒脱ロウからのロウ質副産物を操作へリサイクルして合計収率を増加することができる。必要であれば、粗ロ

22

ウ副産物をまず脱油して油区分中に濃縮された芳香族類及び残さへテロ原子含有不純物を除去する。ロウ分中のn-パラフィン類の異性化を最大限にするために溶媒脱ロウからのロウ質副産物のリサイクルがある場合には、ゼオライトベータが通常初期脱ロウ工程の好適な触媒である。

選択的接触脱ロウ

溶媒脱ロウの別法として、第2脱ロウ工程はn-パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類の除去に選択性のある接触脱ロウ操作を使用する。この種の操作の使用は残さロウ質成分を除去すると同時に望ましいイソパラフィン類を生成物中に残存させるという望ましい目的を達成することができる。接触脱ロウ方法は高形状選択性をもつゼオライト脱ロウ触媒を使用するものであり、その結果、直鎖(またはほぼ直鎖)のパラフィン類のみがゼオライトの内部構造に進入することができ、それによって、それらの除去を行なうためのクラッキングを受ける。

この工程の目的は望ましくない高流動点の原因となるロウ質成分の除去し、高VIに寄与するイソパラフィン質成分を保持することにあるために、脱ロウ触媒はこの最終目的に応じて選択すべきである。n-パラフィン類と枝分れした鎖をもつパラフィン類間のような、ゼオライト脱ロウ触媒の脱ロウ選択性はゼオライト構造の関数であるが、しかし、少なくともゼオライトの構造のより一般的な知識に基づいても全く予想できないことである。脱ロウはゼオライトの内部気孔構造内の選択性クラッキング反応により生ずるために、ゼオライトの内部気孔構造への進入をむしろ制限することができ、その結果、n-パラフィン類及び恐らく僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類例えばモノメチルパラフィン類のみが進入することができるゼオライトが必要な選択的脱ロウを提供するものと期待される。条件付きであるがそういうことは言えるのである。すなわち、以下に説明するようにZSM-22及びZSM-23(制御指数8以上)のようなより制御された中気孔寸法ゼオライトは最もロウ質な成分の除去に高選択性であるが、それが唯一の条件ではない。その理由はゼオライト内部気孔構造への余り制御されない進入を提供することが予想される特定のゼオライト類もまた本発明の目的のための選択的脱ロウ触媒と同様に非常に有効であることが見出されているからである。この現象の例として、ジャーナル・オブ・カタリシス(J.Catalysis)第86巻

(1984年)の第24~31頁に記載されているように、合成ゼオライトTMAオフレタイトはn-パラフィン類の除去に関して高選択性を提供することが観察されている。該文献に記載されているように、TMAオフレタイトは3.7の制御指数をもつが、n-パラフィン類除去による脱ロウについてはZSM-5(C. I. = 8.3)より選択性がある。また、ゼオライトZSM-

50

35 (C. I. = 4.5) はn-パラフィン除去について高選択性であることが観察されている。更に、ある種のゼオライトは脱ロウ特性に関して少しでも選択性があるものとその構造に基づいて予想することができないが、これらのゼオライトを適当な金属官能物と混合すると、事実、選択的脱ロウに非常に有効であることが見出された。これに関して、

1984年7月18日付けで出願したPt-ZSM-39を使用する選択的脱ロウ法が記載されている米国特許出願S.N.692,139号明細書に記載されているように濃密相クラスレートタイプゼオライトZSM-39を金属として白金と混合した場合に、該ZSM-39は有効な形状選択性脱ロウ触媒であることが見出された。

それ故、上述の考案を考慮すると、本発明のこの工程で要求される高選択性脱ロウ操作は触媒自体の性質を述べるよりも特定の触媒を使用することによって得られる結果の性質を記載することが最良である。通常、この工程に使用する脱ロウ触媒はn-パラフィン類及び僅かに枝分れした鎖をもつパラフィン類の除去に関して少なくともゼオライトZSM-5と同様に選択的でなければならず、これに関してZSM-5より選択的であることが好適である。

脱ロウ触媒の選択性はジャーナル・オブ・カタリシス第86巻(1984年)の第24~31頁に記載された方法により測定することができる。簡潔に言えば、装入原料を関心のあるゼオライト上で苛酷度を変化させて接触的に脱ロウして流動点の異なる生成物を得る。次に、所定の程度の脱ロウを行なうために必要な転化率を例えばグラフによる比較によりZSM-5の転化率と比較して相対選択性を測定することができる。上述の文献に記載されているように、TMAオフレタイトは低転化率すなわち低脱ロウ苛酷度でより低い生成物流動点を得られるという事実により示されるようにZSM-5より選択的である。選択的脱ロウに関する特定のゼオライトの適合性は通常標準装入原料すなわちモデル装入原料を使用することによって測定できるが、第2工程において他の成分の存在により発生する競合反応の存在下の選択性を完全に評価するために、実際の脱ロウ操作で処理することが必要である装入原料すなわち第1工程流出流を用いて触媒の選択性を測定することが好適である。最も正確な比較を行なうために、装入原料のみならず接触的脱ロウ工程で遭遇する条件をも反復すべきである。すなわち、比較は適切な装入原料及び所望の生成物流動点を得るために必要な転化率を得ることができる所定の苛酷度条件を用いて行なうべきである。これに関して、溶媒脱ロウは所定の装入原料について所定の流動点低下を行うためには少なくともZSM-5と同様に選択的である。この理由は溶媒脱ロウは流動点を目標流動点へ低下するために必要なロウ質成分のみを除去し、他の成分を除去しないのに対し、

ZSM-5は特に低目標流動点を得ようとする場合には、より高い脱ロウ転化率を意味する通常若干の非選択性脱ロウにも関与するからである。

第2工程で必要である高接触的脱ロウに最も大きな潜在的能力をもつものと簡単な構造上の考察により考えられるゼオライトはゼオライト内部気孔構造への炭化水素分子の進入の高度な制御を行なうより高度に制御された中気孔寸法ゼオライト類である。これらのゼオライトの制御指数は少なくとも約8であり、更に、これらのゼオライトはn-ヘキサンについて少なくとも10重量%以下、好適には5重量%以下、シクロヘキサンについて好適には5重量%以下の炭化水素収着量をもつことが好ましい(上述のように、50℃で、2666 Paの炭化水素圧で測定した収着量)。中気孔寸法であることがこれらのゼオライトの特徴であるために、制御指数は通常8~12の間である。この種のゼオライトは制御指数約9、n-ヘキサン収着量約4.5重量%、シクロヘキサン収着量約2.9重量%を通常もつZSM-22またはZSM-23のような比較的小さい気孔の中気孔寸法ゼオライトである。ゼオライトZSM-22は1982年4月30日付けで出願した米国特許出願S.N.373,451号及び同第373,542号明細書及び米国特許第4,481,177号明細書に開示されている；ゼオライトZSM-23は米国特許第4,076,842号明細書に開示されている。上述の明細書にはゼオライトZSM-22またはZSM-23、それらの特性及び調製方法が記載されている。

ゼオライトの結晶構造の10員環特性により得られる中気孔寸法範囲に入る比較的大きな寸法の気孔をもつ中気孔寸法物質も第2脱ロウ工程に使用できるが、該ゼオライトはそれらの内部気孔系への高度に制御された進入を提供するものとは通常考慮されていないために、該ゼオライトは通常線状パラフィン類及びほとんど線状であるパラフィン類の除去に高選択性ではないであろう。それ故、該ゼオライトはより望ましいイソパラフィン類を若干除去する傾向にあり、更に、収率並びにV Iに悪影響を及ぼす。この効果はゼオライトの有効気孔寸法が増加する場合により顕著になり、それによってZSM-12またはZSM-38 (C. I. = 2) のような比較的広い気孔をもつ中気孔ゼオライトは、ゼオライトZSM-22及びZSM-23と比較して収率及びV Iの若干の損失を伴い、かなり満足することができるZSM-5またはZSM-11 (C. I. = 6~8) より選択性が低い。しかし、上述のように、制御指数は脱ロウ選択性の唯一の決定因子ではなく、TMAオフレタイト及びZSM-35のような他の中気孔寸法ゼオライト類がZSM-5より接触的であるように、該ゼオライトはこの工程で必要な接触的脱ロウに有効であることが見出された。これらのゼオライト類の結晶内の欠陥構造が観察される脱ロウ選択性の原因であり、構造的特性をより詳細

に考察すれば外見上変則的な選択性について説明ができようが、この工程で実際に有用な脱ロウ触媒の選択性についての最終的な基準は上述のように選択性を経験的に決定しなければならないことが明らかである。

簡単な構造的考察に基づいて、他のゼオライト、特に中気孔寸法ゼオライトの内部気孔構造への進入の制御より高度に制御された内部気孔構造への進入を提供するゼオライトが所望のタイプの選択的脱ロウに潜在的能力があることもまた考えられるであろう。制御されていても、ゼオライトの内部気孔構造への若干の進入がロウ質パラフィン類の選択的除去を行なうために必要であるために、ゼオライトは少なくとも若干炭化水素類を収着できなければならない。それ故、これらのゼオライトは約3.5Åの最短寸法の気孔を所持し、通常少なくとも4.0Åの最少気孔寸法をもつが、気孔の構造は通常線状パラフィン類を除く全ての物質の進入を排除するであろう。しかし、上述の潜在能力は他の考察により軽減することがあろう。例えば、小気孔寸法ゼオライトエリオナイト(C.I.=38)はn-パラフィン類のみを収着することができるが、拡散制御のために長鎖n-パラフィン類をクラッキングには有効でないが、上述のように濃密相ゼオライトZSM-39を適当な金属官能物と混合する場合には、ZSM-39は有効に脱ロウすることができるために、適当な金属官能物とエリオナイトの使用は選択的脱ロウを行なうことができないことを予想することができないものではない。n-パラフィン類のみを収着する小気孔合成ゼオライトすなわちゼオライトAは実用的な理由のために有用でありそうではない。これは該ゼオライトが十分に安定でないためである。米国特許第4,086,186号明細書に開示されたゼオライトZSM-34のような他の小気孔ゼオライトはより小さい潜在能力を提供するが、上述のようにこの工程に使用するゼオライトは経験的な決定に基づいて選択することが最良である。

第2工程に使用する脱ロウ触媒は上述のタイプのような金属水素化/脱水素化成分を含有する；金属水素化/脱水素化成分が選択的クラッキング反応を促進するために絶対に必要ではない場合でさえ、金属水素化/脱水素化成分の存在はクラッキングシーケンスに包含される異性化メカニズムを促進するために望ましく、また、同様の理由により、脱ロウは通常加圧下の水素の存在下で行なわれる。また、金属官能物の使用は水素の存在下での触媒の老化の遅延を促進し、また、上述のように、ZSM-39のような若干の触媒を脱ロウ触媒として有効に作用させることができる。金属は通常上述の金属すなわち周期表第IB族、第IVA族、第VA族、第VIA族、第VIIA族または第VIII族の金属であり、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステンのような卑金属または貴金属、特に白金またはパラジウムを包含する周期表第VIA族または第VIII族の金属が好適である。金属成分

の量は上述のように通常0.1~10重量%であり、母体すなわち結合剤は必要に応じて使用することができる。

上述の高度に制御されたゼオライト類を使用する形状選択性脱ロウは他の接触脱ロウ操作と同様の一般的操作、例えば第1接触脱ロウ工程について上述した操作と同じ一般的操作及び類似の条件で行なうことができる。すなわち、条件は通常加温及び水素を用いる加圧下であり、通常250~500℃、より普通には300~450℃の温度、25,000kPaまで、より普通には4000~10,000kPaまでの圧力、0.1~10時間⁻¹、より普通には0.2~5時間⁻¹の空間速度(LHSV)及び500~1000nℓ/ℓ、より普通には200~400nℓ/ℓの水素循環比である。これらの条件は所定の脱ロウ条件下でゼオライトZSM-23及びZSM-35を使用する脱ロウ操作を記載している米国特許第4,222,855号明細書に記載された条件と同等のものである。また、接触脱ロウ法は例えば米国特許第4,510,045号、同第4,510,043号、同第3,844,938号、第3,668,113号明細書及び米国再発行特許第28,398号明細書に記載されている。これらの明細書には適切な操作条件が記載されている。

第2工程の選択的接触脱ロウは特に低い流動点の潤滑油生成物を製造する場合には溶媒脱ロウより好適である。MEK脱ロウは通常達成しうる冷媒温度を約-35℃(約-30°F)の生成物流動点へ制限する。この値より低い流動点をもつ生成物においては、接触脱ロウを使用しなければならないが、得られる最終生成物の流動点第2工程に使用する脱ロウ触媒の選択性のみに依存するものではなく、操作の苛酷度にも依存するものであり、約-18℃以下の流動点を得なければならない場合には、この工程において、n-パラフィン類及び非n-パラフィン類の若干、特に高融点のモノメチルパラフィン類を選択的に除去することが通常必要であるために、これは最終生成物のVIに影響を及ぼす。次により高度に枝分れしているパラフィン類を除去することによってより低い流動点を得るために脱ロウが徐々に苛酷になる場合には、生成物のVIは対応して劣化するものと予想される。従って、流動点とVIの間の釣合いはこれらの特性のどちらかが最も重要である場合以外は脱ロウ苛酷度の決定に対して考慮される。

第2工程の転化率はこの時点で望ましい脱ロウの程度すなわち目標流動点と第1工程流出流の流動点の差により変化させることができる。また、該転化率は使用する脱ロウ触媒の選択性にも依存する：最低転化率がn-パラフィン類の選択的除去(約-18℃の流動点へ降下させる)、及びn-パラフィン類及びより高融点の非n-パラフィン類の選択的除去(より低い生成物流動点へ降下させる)に関連するものであり、これ以上の転化率は非n-パラフィン類の非選択性水素化クラッキングを示す

ものである。それ故、より低い生成物流動点及び余り選択性のない脱ロウ触媒を用いる場合には、より高い転化率及び対応するより多量の水素消費量に遭遇する。一般に、潤滑油範囲外例えば315℃-、より普通には345℃-で沸騰する生成物への転化率は少なくとも5重量%であり、ほとんどの場合においては、少なくとも10重量%であり、約30重量%までの転化率は必要な選択性をもつ触媒すなわちZSM-5より選択性である触媒を用いて最低流動点を得るためのみに必要である。

油の流動点を第2工程の選択的脱ロウにより所望の値に低下した後、脱ロウ済み生成物にハイドロフィニッシング、粘土バーコレーション等の種々の仕上処理を施して着色体を除去し、所望の特性をもつ潤滑油生成物を製造することができる。接触脱ロウを第2工程に使用する場合には、精留を使用して軽質区分を除去し、揮発性の規格を満足させることができる。

勿論、特に、第2工程に逐次脱ロウ工程を使用することができ、この第2工程の目的は第1工程のように同時にV Iを改善するのではなく単に流動点を満足させることにある。これに関して特に有利な操作手順は部分的溶媒脱ロウを用いる第1異性化/脱ロウ工程と共に部分的溶媒脱ロウを行ない、次の選択的接触脱ロウを続けることにある。これを行なう場合には、溶媒脱ロウ工程からのロウ質副産物(粗ロウ)を第1異性化/脱ロウ工程にリサイクルすることができる。この方法において、低流動点例えば-20℃以下の潤滑油生成物は溶媒脱ロウの後の選択的接触脱ロウ工程により得ることができるが、最終低流動点を得るために除去されるロウ質成分が少なくとも部分的に第1異性化/脱ロウ工程へリサイクルすることによって回収され、それらは少なくとも部分的に余りロウ質でない高V I イソパラフィン類へ転化されるために高収率が得られる。これは非常に低い流動点の生成物を製造するために必要である簡単な2工程接触脱ロウ、すなわち第1異性化/脱ロウ工程で除去されないロウ質成分を第2工程の選択的脱ロウにより完全に除去して留出油範囲外の生成物へ形状選択性水素化クラッキングし、それによって最終潤滑油生成物から失わせる簡単な2工程接触脱ロウ法が有利であることを示すものである。それ故、溶媒脱ロウ装置からのロウ質リサイクルは一定流動点、特に約-35℃以下の流動点で収率を増加させることになり、最終脱ロウ工程は接触的に行なわれなければならない。従って、中間工程溶媒脱ロウを用いる3工程脱ロウは流動点及び収率を最適化することができる。溶媒脱ロウからのロウ質リサイクルを使用する場合には、第1脱ロウ工程に好適な触媒がゼオライトベータであり、ロウ質副産物からのn-パラフィン類の異性化により製造されるイソパラフィン類の量を最大とすることができる。

本発明方法の特別な利点は本発明方法がロウ質パラフィン類(低粘度及び高粘度指数をもつにも拘わらず)を第

1脱ロウ工程で非常に望ましい余りロウ質でないイソパラフィン類へ転化し、次いで第2工程で流動点を所望のレベルに低下することができる、高効率で生成物の流動点及び収率を最適化することができることにある。生成物は高V I を所持し、このために低温度で優れた粘度をもち、揮発性の問題が生ずる傾向にある低分子量成分を使用せずに良好な低温特性をもつ潤滑油を製造することができる。また、得られる優れた高V I 値は高価なV I 改善剤の量を減少することができる。更に、粗ロウのような以前は使用する見込みがなかった精製流から低粘度、高粘度指数、低流動点潤滑油を製造し且つ芳香族質残さストックから良好な収率で同様の潤滑油生成物を製造するための操作の能力は潤滑油精製業者に顕著な経済的利点を付与することにある。

以下に実施例(以下、特記しない限り単に「例」と記載する)を挙げ、本発明を更に説明する。

例1~2

ゼオライトベータを主体とする触媒上での第1部分接触脱ロウ工程及び次のMEK溶媒脱ロウ工程を使用することからなる2工程脱ロウにより2種の水素化処理済み潤滑油ストックを処理した。第1潤滑油ストック(例1)はミナス原油を精留し、次にNiMo/A₂O₃水素化処理触媒上で通常375~390℃(約710~735°F)の温度、5620kPa(約800psig)の圧力、1LHSV及び水素/装入原料比712nℓ/ℓで水素化処理することによって得られた軽油であった。第2ストック(例2)は同様の条件を使用したスタットフジョード(Statfjord)から得た。潤滑油ストックの特性を以下の第3表及び第4表に記載する。

第3表

HDTミナス装入原料

公称沸点範囲、℃(°F)	345~510(650~950)
API比重	38.2
密度、g/cc	0.834
H、重量%	14.65
S、重量%	0.02
N、重量ppm	16
流動点、℃(°F)	38(100)
KV、100℃、cSt i	3.324
P/N/A重量%	
パラフィン類	66
ナフテン類	20
芳香族類	14

第4表

HDTスタットフジョー装入原料

公称沸点範囲、℃(°F)	345~455(650~850)
API比重	31.0
密度、g/cc	0.871
H、重量%	13.76
S、重量%	0.012

N、重量ppm	34
流動点、°C (°F)	32(90)
KV、100°C、cSt	4.139
P/N/A重量%	
パラフィン類	20
ナフテン類	42
芳香族類	28

2種の装入原料をPt/ゼオライトベータ触媒（アルミナ中に65重量%のゼオライト；ゼオライトのシリカ/アルミナ比約100/1；Pt0.6重量%）上で接触脱ロウし、脱ロウ操作の苛酷度を変化させることによって種々の流動点の中間生成物を得た。2860kPa（400psig）の水素圧、356nℓ/ℓの水素/装入原料比、1時間⁻¹のLHSV及び330～370°C（630～700°F）の種々の温度を使用して所望の苛酷度を得て脱ロウを行なった。

次に、部分的に脱ロウした中間生成物をアンチソルベント（antisolvent）としてトルエンを用いるMEK溶媒をMEK/トルエン重量比60/40で、溶媒/油重量比3/1で溶媒脱ロウした。溶媒脱ロウを調節して流動点規格より約5～17°（約10～30°F）低く冷媒を冷却し、次に沈澱したロウ分を除去することにより、予め設定した最終生成物流動点を得た。流動点をオートポアー（Autopour）により自動的に測定すると、ASTMD-97により測定した流動点と等しい結果が得られた。

最終脱ロウ済み生成物の粘度指数を次に測定した。結果は生成物のVIと部分的に脱ロウした中間生成物の流動点の関係を示す第3図に示す。第3図は最高VI値が第1脱ロウ工程の苛酷度を最適値へ調節し、次に、選択的脱ロウ工程で脱ロウを補うことによって得られることを示し、この操作により潤滑剤中の高VIイソパラフィン類の含量を最大にする潜在的能力を示すものである。

例3

アラブ・ライト原油から得られた300SUS（65cSt）のニュートラル油の溶媒（MEK）脱ロウから得られた粗ロウを順次接触脱ロウ及び溶媒脱ロウした。粗ロウは以下の第5表に記載する特性をもっていた。

第5表

API比重	39
密度、g/cc	0.830
水素、重量%	15.14
硫黄、重量%	0.18
窒素、重量ppm	11
融点、°C (°F)	57(135)
KV、100°C、cSt	5.168
PNA、重量%	
パラフィン類	70.3
ナフテン類	13.6
芳香族類	16.3

模擬蒸留

%	°C	°F
5	375	710
10	413	775
30	440	825
50	460	860
70	482	900
90	500	932
95	507	945

粗ロウを種々の苛酷度で例1～2に使用したものと同じゼオライトベータ脱ロウ触媒上で接触的に脱ロウして異なる345°C+（650°F+）転化率を得た。温度を約360～375°C（675～710°F）の間で変化させ、水素圧は2860kPa（400psig）であり、水素/装入原料比は356nℓ/ℓであり、LHSVは1時間⁻¹であった。転化率は約15～50重量%に変化した。

次に、部分的に脱ロウした中間生成物をMEK/トルエン（重量比60/40）を使用し、溶媒/油重量比3/1で-6.7°C（20°F）の最終生成物流動点を得るために条件を調節して溶媒（MEK）脱ロウを行なった。潤滑剤収率及びVI値を第4図に示す。第4図は最適化しない変数の顕著な損失なしにVI効率及び収率効率について操作を最適化するための潜在的能力を示すものである。更に、この高パラフィン質潤滑剤の非常に良好なVI値は特筆すべきものである。

例5

例1に使用した水素化処理済みミナス軽油装入原料を例1～2のゼオライトベータ触媒上で24°C（75°F）の流動点及び115.1の粘度指数を得るために調節した温度を含む同様の通常の条件下で接触脱ロウして部分的に脱ロウした中間生成物を得た。

次に、中間生成物をPt/ZSM-23脱ロウ触媒（Pt1.0重量%、SiO₂/Al₂O₃比114/1、アルミナ結合剤35重量%）上で315～345°C（600～650°F）の温度、2860kPa（400psig）の水素圧、水素/装入原料比712nℓ/ℓ及び1時間⁻¹のLHSVで接触脱ロウしてロウ質成分の選択的除去を行ない、種々の最終生成物流動点を得た。生成物の粘度指数を以下の第6表に記載する。

第6表

流動点、°C (°F)	VI
-20 (-5)	107.5
-29 (-20)	105.4
-40 (-40)	103.5

これらの結果を以下の第7表に示すようなZSM-23脱ロウ触媒上のみで同じ水素化処理済み装入原料を脱ロウすることによって得られた生成物と比較する。

第7表

単一工程ZSM-23脱ロウ

31

32

流動点、°C (°F)

V I

-9 (+15)

101.4

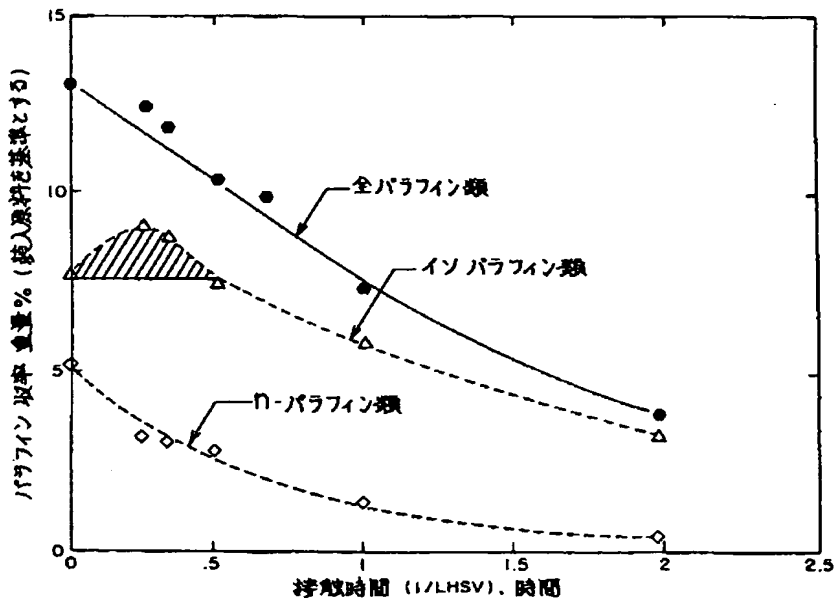
上述の比較は本発明の2工程脱ロウはより低い流動点でさえ最終生成物の高V Iを得ることができることを示すものである。

【図面の簡単な説明】

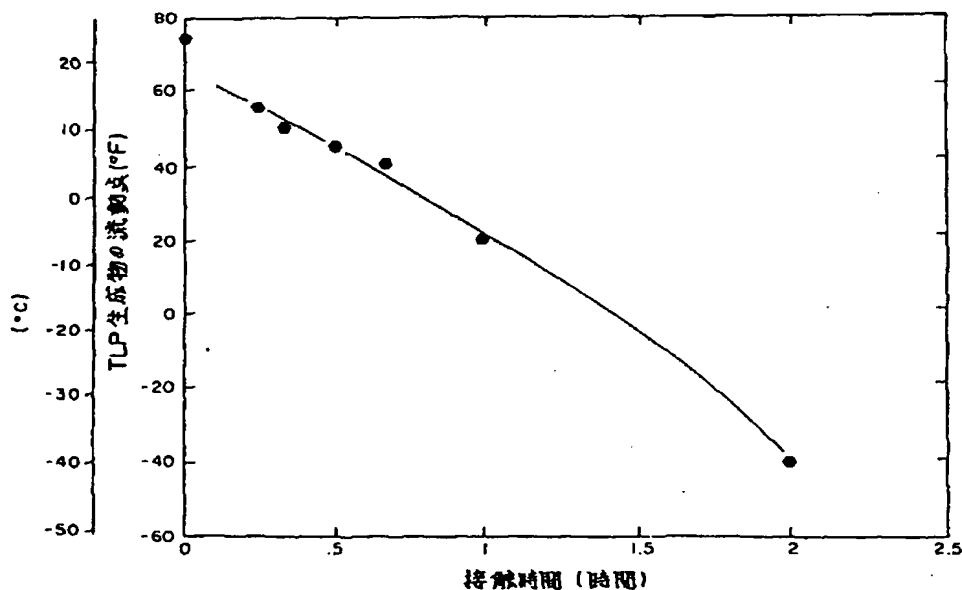
第1図は装入原料中のパラフィン質含量に対する接触脱ロウ苛酷度の影響を説明するグラフであり、第2図は操*

* 作の苛酷度に対する接触脱ロウ工程からの全液体生成物の流動点の関係を示すグラフであり、第3図は中間生成物すなわち部分的に脱ロウした生成物の流動点に対する2種の脱ロウした潤滑剤のV Iの関係を示すグラフであり、第4図は特別な装入原料についての第1脱ロウ工程の転化率に対する生成物のV I及び収率の関係を示すグラフである。

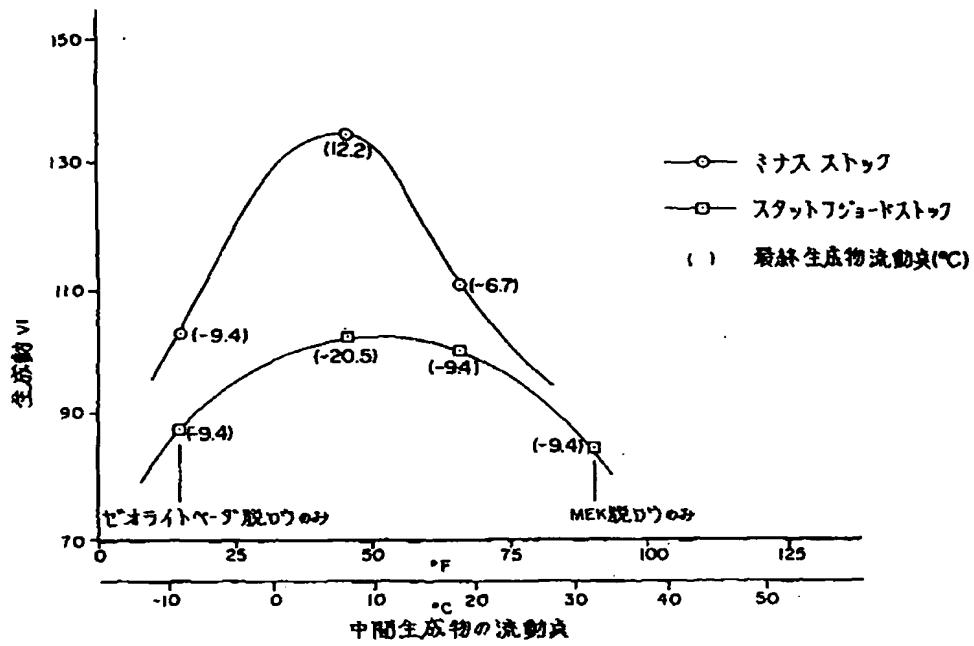
【第1図】



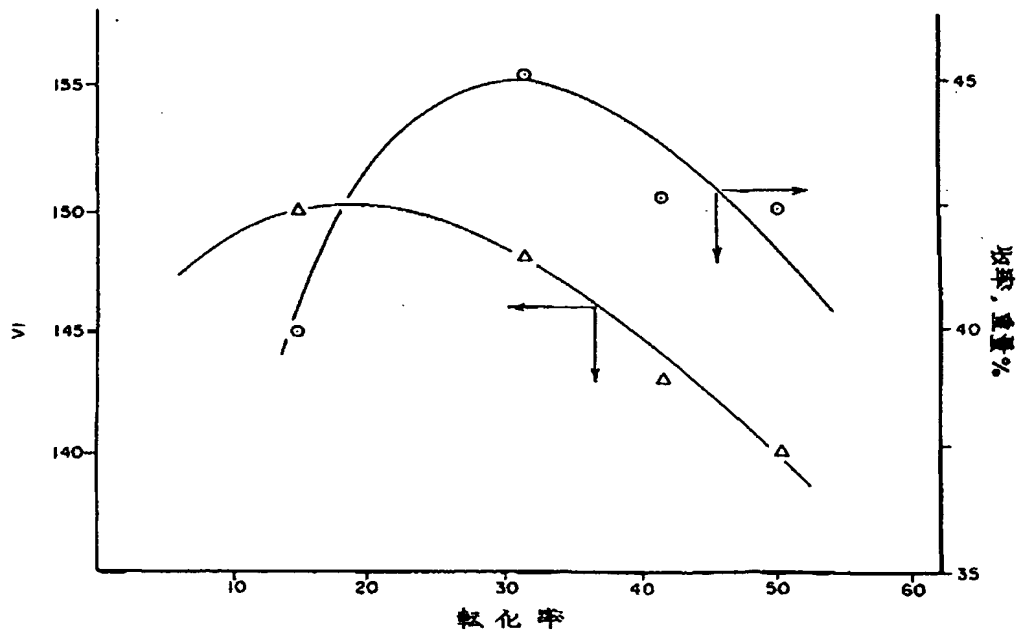
【第2図】



【第3図】



【第4図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 101/02		9159-4H		
C 1 0 N 30:02				
70:00				

(72)発明者 スティーブン・スイ・ファイ・ウォン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、メ
ドフォード、キャロル・ジョイ・ロード
3

(56)参考文献 特開 昭60-166387 (J P, A)
特開 昭57-47388 (J P, A)
米国特許3654128 (U S, A)
米国特許3630885 (U S, A)
米国特許4554065 (U S, A)